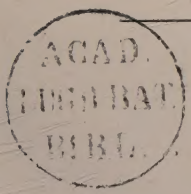
Über die Fällung der Metallsalze durch Schwefelwasserstoff

Inaugural-Dissertation

der hohen philosophischen Fakultät
der Universität Leipzig zur Erlangung
der philosophischen Doktorwürde

vorgelegt von

Hermann Schaeffer
aus Duisburg



Borna-Leipzig
Buchdruckerei Robert Noske

MEINER TREUEN MUTTER

IN DANKBARKEIT GEMIDMET.

Inhaltsverzeichnis.

Seite

Bisherige und neuere Ansichten 1

I. Gewöhnliche Fällung.

A. Theoretisches 2

1. Theorie der Fällung im allgemeinen 2
   a) Allgemeine Formel 3
   b) Massenwirkungs- und Verteilungsgesetz; Löslichkeitsprodukt 4
2. Ausführliche Theorie der Fällung durch Schwefelwasserstoff 7
   a) Metallsalz- und Schwefelwasserstoffgaslösung . . 7
   b) Verhalten beider beim Zusammenbringen 8
   c) Beziehungen, die das eingetretene Gleichgewicht regeln 9
3. Resultate dieser Betrachtungen 11
   a) Möglichkeit der Fällung ist stets vorhanden . . . 11
   b) Eine solche Möglichkeit ist nicht stets vorhanden, die Fällung kann aber durch entsprechende, aus dem Vorstehenden sich ergebende Maßnahmen hervorgerufen oder doch vervollständigt werden 11
   c) Eine Fällung ist überhaupt nicht möglich 14

B. Experimentelles 14

1. Daten über den Schwefelwasserstoff und die Natriumsulfhydridlauge 14
2. Analytische Belege und Beispiele für die obigen theoretischen Erörterungen 20
3. Gleichgewicht zwischen Zink, Säure und Schwefelwasserstoff 22

Seite

II. Fraktionierte Fällung.

A. Theoretisches 22

1. Vorausberechnung der bei fraktionierter Fällung zu erwartenden Niederschlagsmengen 26
   a) nach Th. Paul 27
   b) nach Al. Findlay 29
   c) eine dritte Möglichkeit 31
2. Die Löslichkeit der Metallsulfide 32

B. Experimentelles 33

1. Angewandte Metallsalzlösungen und einleitende Versuche 34
2. Vorversuche 35
   a) Über die beste Form und Art, in der H_2S sich quantitativ zur Reaktion bringen läßt 35
   b) Gleichgewicht zwischen Metallsalz und -sulfid . . 36
3. Hauptversuche: Eigentliche Fraktionierungen 38
   a) Herstellung, Verwendung und Verhalten der Natriumsulfhydridlauge 39
   b) Fraktionierte Fällung eines Metallsalzes 41
   c) Fraktionierte Fällung zweier Metallsalze 44

Ergebnisse der Arbeit 45

Verzeichnis der Tabellen.

				Seite
Zu S. 17:	Tabelle	Ia:	Leitfähigkeit der Na SH-Lauge . . .	47
„ 17:	„	Ib:	Ermittlung der Größe Λ_∞ (= Wanderungsgeschwindigkeit) von SH'. . .	47
„ 18:	„	II:	Berechnung der Affinitätskonstante des Schwefelwasserstoffes nach Formel (11)	48
„ 23:	„	IIIa:	Zinksalz u. Schwefelwasserstoff im Gleichgewicht	$Zn SO_4 + H_2S$	49
	„	IIIb:		$Zn Cl_2 + H_2S$	50
„ 23:	„	IVa:	Zinksulfid und Säure im Gleichgewicht	$Zn S + H_2 SO_4$.	51
	„	IVb:		$Zn S + HCl$ . .	52
„ 25:	„	V:	Berechnung d. Ausdrucks $\frac{C_{Zn} \cdot C_{H_2S}}{C_H^2} = k$		53
„ 34:	„	VI:	Beschaffenheit und Konzentration der Metallsalzlösungen		54
„ 35:	„	VIIa:	Fraktionierte Fällung (Vorversuche)	eines Metallsalze	55
	„	VIIb:		zweier Metallsalze	56
„ 37:	„	VIII:	Gleichgewichtszustand zwischen Metallsalzen und -sulfiden		57
„ 43:	„	IX:	Fraktionierte Fällung eines Metallsalzes (Hauptversuche)		58
„ 44:	„	X.	Fraktionierte Fällung zweier Metallsalze (Hauptversuche)		60
			(1. Silber- u. Kupfersalz: S. 60; 2. Silber- und Kadmiumsalz: S. 61; 3. Kupfer- und Kadmiumsalz: S. 62.)		

Literaturangaben.

[1]) Guldberg und Waage, Etudes sur les affinités chimiques. Christiania 1867. In Ostwalds Klassikern Bd. 104 (übers. u. herausg. von R. Abegg).

[2]) vgl. z. B. Ostwald, Z. f. phys. Chemie **9** (1892) S. 551 f.

[3]) Z. f. phys. Chemie **14** (1894) S. 105 ff.; daselbst siehe auch fernere Literatur.

[4]) Ostwald, Grundriß d. allgem. Chemie. 3. Aufl. 1899. S. 291.

[5]) vgl. hierzu und zu den folgenden Ausführungen besonders: Ostwald, Die wissenschaftlichen Grundlagen der analyt. Chemie, 4. Aufl. (1904). — Im folgenden ist noch nach der 3. Aufl. (1901) zitiert; dort handelt es sich um S. 55 ff. —

[6]) vgl. z. B. Ostwald, Lehrbuch der allgem. Chemie, 2. Aufl., II, 2, S. 176, und im speziellen: Journal f. prakt. Chemie **24** S. 486.

[7]) Ostwald, Die wissenschaftl. Grundlagen der analyt. Chemie. S. 71.

[8]) Ostwald, loc. cit. S. 74.

[9]) vgl. hierzu auch Küster und Heberlein, Ztschr. f. anorg. Chemie Bd. 43 (1905) S. 53: Beiträge zur Kenntnis der Polysulfide I.

[10]) Phil. Mag. **33** (1892) S. 471 ff.

[11]) Ibid. S. 472.

[12]) Z. f. phys. Chemie **10** S. 526.

[13]) Phil. Mag. **34** (1892) S. 117.

[14]) Gasometrische Methoden, 2. Aufl., Braunschweig, Vieweg; hier nur die Resultate, die Originalarbeit Schönfelds in Liebigs Annalen **95** (1855) S. 1 ff.

[15]) loc. cit. **95** Taf. 1 Fig. 1.

[16]) Z. f. phys. Chemie **9** (1892) S. 443.

[17]) Wiedemanns Annal. **54** (1892) S. 130 und Wiedemanns Annal.-Beiblätter **17** S. 815.

[18]) Walker und Cormack, Journal of Chemic. Society **77** (1900) S. 5.

[19]) Z. f. phys. Chemie **2** (1888) S. 270.

[20]) Thermochemische Untersuchungen, Leipzig 1882, Bd. 1 S. 262.

[21]) Annalen der Chemie und Phys. **22** (1881) S. 22.

[22]) Journal für prakt. Chemie **49** (1894) S. 378.

[23]) Z. f. phys. Chemie **25** (1896) S. 46.

[24]) vgl. besonders: Lehrbuch der allgemeinen Chemie, 2. Aufl., Leipzig (Engelmann).

[25]) Bredig, Z. f. phys. Chemie **13** (1894) S. 189.

[26]) Kohlrausch und Holborn, Leitvermögen der Elektrolyte. Leipzig 1898. S. 200.

[27]) Ibidem S. 4 Absatz 3.

[28]) Z. f. phys. Chemie **49** (1904) S. 217.

[29]) Z. f. phys. Chemie **9** (1892) S. 606.

[30]) vgl. hierzu auch Nernst, Theoret. Chemie, 2. Aufl. S. 499, wo bereits auf Grund dieser beiden Gesetzmäßigkeiten eine Theorie der fraktionierten Fällung aufgestellt ist.

[31]) Z. f. phys. Chemie **14** (1894) S. 118.

[32]) Z. f. phys. Chemie **34** (1900) S. 49.

[33]) vgl. Ostwalds Klassiker Nr. 104.

[34]) loc. cit. S. 424.

[35]) vgl. hierzu Ostwald-Luther, Hand- und Hilfsbuch für phys.-chem. Messungen, 2. Aufl. (1902), S. 279.

[36]) vgl. u. a. Le Blanc, Lehrbuch d. Elektrochemie (1896) S. 98.

[37]) vgl. Medicus, Kurze Anleitung zur qualitativen Analyse, 6. und 7. Aufl. (1894), S. 96.

[38]) Z. f. phys. Chemie **14** (1894) S. 109.

[39]) vgl. Kohlrausch, Wiedemanns Annalen **44** (1891) S. 583.

[40]) Über eine neue Vorrichtung zur Herstellung von Natronlauge aus Metall vgl. Küster, Ztschr. f. anorg. Chemie **41** (1904) S. 474.

[41]) vgl. Ostwald-Luther, Physiko-chemische Messungen, 2. Aufl. (1902), S. 403.

[42]) F. W. Küster hat (Z. f. phys. Chemie **19** S. 88) nachgewiesen, daß bei einer fraktionierten Fällung von Halogensilber eine Temperaturschwankung von 1° C das Resultat der Analyse um ca. 0,4 % des Gesamtniederschlags beeinflußte.

[43]) Versuche zur quantitativen Bestimmung der Löslichkeit einiger Sulfide (oder wenigstens der Metall-Ionenkonzentrationen) auf andere Weise finden sich in der Dissertation von Clara Immerwahr (Breslau 1900).

Über die Fällung der Metallsalze durch Schwefelwasserstoff.

Als letzte Ursache chemischer Reaktionen gilt bekanntlich die sogenannte „Affinität", die als besondere, chemische Kraft angesehen wird. Man dachte sich dieselbe, die ihrem Wesen nach auch heute (ähnlich der Schwerkraft) noch unergründet ist, durch besondere, den Atomen (oder Molekeln) innewohnende gegenseitige Anziehungskräfte hervorgerufen. Da aber die nähere Kenntnis dieser Kräfte nach unseren bisherigen Erfahrungen sich kaum so leicht wird erschließen lassen, neigt man heute mehr dazu, von speziellen Vorstellungen über das Wesen der Affinität ganz abzusehen und vielmehr den Hauptwert auf die energetischen Beziehungen zu legen, die sich aus dem Zusammenhange mit der Thermodynamik ergeben.

Besonders fruchtbar hat sich hierbei das Massenwirkungsgesetz von Guldberg und Waage erwiesen, das bereits 1867 in seinen Grundzügen aufgestellt wurde[1]) und ursprünglich nur für Gase galt, infolge der von van 't Hoff aufgedeckten Analogien zwischen den Gesetzen über das Verhalten der Stoffe im gasförmigen und im gelösten Zustande („Theorie der Lösungen", 1886), sowie der Aufstellung der Theorie der elektrolytischen Dissoziation von Arrhenius (1887) aber, wie man gegenwärtig wohl behaupten darf, allgemein anwendbar wurde; wenigstens können auch die noch bestehenden Ausnahmen als nur scheinbare deshalb gelten, weil es bislang überhaupt noch nicht gelungen ist, die hier herrschenden gegenseitigen Beziehungen aufzudecken.

Auf Grund dieser Anschauungen ist es uns jetzt ermöglicht, einen tieferen Einblick in die Natur der chemischen Vorgänge zu tun, ja in vereinzelten Fällen sogar schon bisher unbekannte Erscheinungen theoretisch vorauszusehen.[2]) — Vor allem gilt dies von dem Kapitel der Gleichgewichtszustände, das sich seitdem einer regen theoretischen wie praktischen Bearbeitung erfreut. Hierzu gehören unter anderem auch die Erscheinungen der Fällung, wo es z. B. Th. Paul[3]) gelungen ist, auf diesem Wege die Menge des ausfallenden Säureniederschlags, der durch Salzsäure aus den löslichen Natriumsalzen schwerlöslicher organischer Säuren gebildet wurde, theoretisch vorher zu berechnen, welche Berechnungen mit den beobachteten Tatsachen aufs beste übereinstimmten.

Die vorliegende Arbeit soll gleichfalls dazu beitragen, Stützpunkte für die neueren Ansichten zu gewinnen und dieselben möglichst auch quantitativ (rechnerisch und messend) befestigen. Im besonderen soll die Theorie der Schwefelwasserstofffällung, soweit angängig, durch das Experiment geprüft werden.

I.

Zu einer ganz allgemein gültigen quantitativen Formel für die Fällung überhaupt gelangt man auf folgende Weise. Die Menge y des Niederschlags, der beim Zusammenbringen zweier Substanzen S und R in verdünnter Lösung entsteht, ist (bei gegebenem Volum der Lösung) offenbar in erster Linie abhängig von der Menge des Fällungsmittels R und derjenigen der zu fällenden Substanz S. Hierzu würde irgend eine Konstante k treten, über deren Natur sich ohne weiteres nichts voraussagen läßt, zumal sie aus verschiedenen einzelnen Konstanten zusammengesetzt sein dürfte (für den Einfluß der Temperatur, die spezifische Wirkung u. dgl.). Bedingung hierbei ist selbstverständlich, daß keine sekundären Erscheinungen auftreten, wie

etwaige Oxydation des Niederschlags u. ähnl.; gemeint ist also eine Reaktion, die z. B. nach der allgemeinen chemischen Gleichung für die Wechselwirkung zweier Substanzen verläuft:

$$AB + CD = AC + BD,$$

worin AB und CD die resp. Molekeln der Substanz S und des Fällungsmittels, AC der Niederschlag und BD das entstehende, indifferente Nebenprodukt sind. Nach dem vorhergehenden gäbe das die allgemeine Beziehung

$$y = f\,(R, S) \tag{1}$$

oder in Worten: Die Menge des Niederschlags ist eine Funktion von den Quantitäten des Fällungsmittels und der Substanz. Für diese allgemeine Funktion gilt es dann den speziellen Ausdruck zu finden.

Mit dahin gehenden Untersuchungen hat sich bekanntlich schon vor ca. 130 Jahren der Chemiker C. F. Wenzel[4]) beschäftigt, als er die „chemischen Kräfte“ d. i. die Affinität und die Stärke seiner Säuren und Basen praktisch zu messen versuchte. Die theoretischen Untersuchungen indes wurden in mustergültiger Weise, wie schon erwähnt, erst in der zweiten Hälfte des 19. Jahrhunderts von C. M. Guldberg und P. Waage durchgeführt, ohne daß man anfänglich die Tragweite der von ihnen erhaltenen Ergebnisse voll zu würdigen verstand, zumal die von ihnen aufgefundenen Gesetzmäßigkeiten sich scheinbar auf nur wenige Reaktionen beschränkten. Heute bildet das Massenwirkungsgesetz die Grundlage aller Untersuchungen über chemische Statik und Dynamik und setzt uns auch, zusammen mit dem gleich zu erwähnenden „Verteilungsgesetz“, in den Stand, den speziellen mathematischen Ausdruck für die Funktion in der obigen Formel (1) zu finden, wie denn überhaupt das ganze Gebiet der Gleichgewichtszustände im Prinzip eigentlich nur von diesen beiden einfachen Gesetzen beherrscht wird.[5])

Das Massenwirkungsgesetz gilt für sogen. homogenes Gleichgewicht, also in Räumen, die nirgends eine Unstetigkeitsfläche (z. B. Grenzschicht zwischen Dampf und Flüssigkeit usw.) aufweisen, oder in „einphasigen Gebilden"; in seiner einfachsten Form, nämlich für Substanzen, die sich in zwei Komponenten spalten, sagt es aus, daß das Produkt der aktiven Massen (molekularen Konzentrationen*) der beiden Komponenten dividiert durch die aktive Masse des nicht gespaltenen Bestandteils gleich einer Konstanten ist. — Dagegen gilt das Verteilungsgesetz für heterogenes Gleichgewicht oder Gebilde mit verschiedenen Phasen und besagt, daß in zwei angrenzenden Gebieten die Konzentrationen (d. h. die in der Volumeinheit enthaltenen Gewichts-[Massen-]Einheiten eines jeden, in beiden Gebieten vorkommenden Stoffes ebenfalls in einem konstanten Verhältnis zueinander stehen. In Formeln ergibt das

$$\frac{a^{I}}{a^{II}} = k \tag{2}$$

für das Verteilungsgesetz, wo a^{I} und a^{II} die Konzentrationen eines beliebigen Stoffes in den beiden Gebieten bedeuten, und

$$\frac{a \cdot b}{c} = k \tag{3}$$

für das Massenwirkungsgesetz, wo a und b die molekularen Konzentrationen oder aktiven Massen der beiden Komponenten, c aber die des nicht gespaltenen Anteils darstellen. Es sei hier gleich bemerkt, daß in beiden Fällen etwa vorhandene Ionen als selbständige Stoffe zu gelten haben; dies wurde anfänglich übersehen und war vor Aufstellung der Arrheniusschen Theorie die Ursache der vielfach beobachteten Abweichungen[6]) vom Massenwirkungsgesetze. Ähnliches gilt für den Verteilungssatz, wo

*) Streng genommen sind indes nur in Gasen und verdünnten Lösungen die aktiven Massen den molekularen Konzentrationen gleich zu setzen.

auch etwa auftretende verschiedene Modifikationen eines und desselben Stoffes als verschiedene Stoffe betrachtet werden müssen. Handelt es sich statt um monomolekulare Reaktionen, wie sie die schematische Gleichung S. 3 darstellt, um di-, tri- usw. molekulare, also um einen umkehrbaren chemischen Vorgang nach der allgemeinsten Gleichung:

$$m_1 A_1 + m_2 A_2 + \ldots \rightleftarrows n_1 B_1 + n_2 B_2 + \ldots,$$

so nimmt die Gleichung (3) die Form an:

$$\text{(3a)} \qquad \frac{a_1^{m_1} \cdot a_2^{m_2}}{b_1^{n_1} \cdot b_2^{n_2}} = k,$$

wo in beiden Fällen m und n die Zahl der betreffenden Molekeln (Ionen usw.) bedeuten, die in die Reaktionsgleichung eingehen.

Kommen wir nunmehr auf die Fällung zurück, so entsteht eine solche ganz allgemein, „wenn in einer Lösung die Bestandteile eines Stoffes zusammentreffen, der unter den vorhandenen Umständen in dem Lösungsmittel nicht vollständig löslich ist“.[7]) Eine gewisse Menge wird indessen, da es ganz unlösliche Stoffe nicht gibt, stets gelöst bleiben, und diese Menge regelt sich nach dem Verteilungsgesetz*) (Formel 2). Nun ist der eine dieser beiden hier vorkommenden Stoffe fest, seine Konzentration a^I kann demnach als konstant gelten. Dadurch wird aber auch die andere a^{II} konstant, falls nicht die äußeren Bedingungen (Druck, Temperatur usw.) geändert werden, die den Wert von k verschieben würden. Es hat also a^{II}, d. i. die Konzentration des gelösten Stoffes, einen ganz bestimmten Wert: Die Lösung ist in Bezug auf diesen ausgefällten Stoff gesättigt. Hierzu tritt aber noch ein anderer Umstand; im Falle daß die reagierenden Stoffe

*) Von den an sich sehr wichtigen Übersättigungserscheinungen soll hier abgesehen werden, zumal in der analytischen Chemie dahin gestrebt wird, sie möglichst rasch aufzuheben, wodurch sie rechnerisch beim Gleichgewicht nicht in Betracht kommen.

Elektrolyte sind — und das sind sie bei den in der analytischen Chemie gebräuchlichen Reaktionen in der großen Mehrzahl — herrscht nämlich ein zusammengesetztes Gleichgewicht. Angenommen es handle sich um einen binären Elektrolyten, dann befinden sich in der Lösung dissoziierte Molekeln, deren beide Ionen die Konzentrationen a und b besitzen mögen, und undissoziierte. Der Betrag der letzteren wird, wie im vorhergehenden erläutert, durch das Verteilungsgesetz geregelt; er ist konstant und seine Konzentration sei gleich c. Aus dem Massenwirkungsgesetz (s. Formel 3) folgt aber

$$a \cdot b = k \cdot c$$

und, da ja c konstant ist,

(4) $$a \cdot b = \text{const.}$$

d. h. es muß auch das Produkt a · b konstant sein; oder mit anderen Worten: zwischen dem Niederschlag und der darüber stehenden Flüssigkeit findet Gleichgewicht statt, wenn das Produkt der Konzentrationen der beiden Ionen, in die der Niederschlag zerfällt, das sogen. „Löslichkeitsprodukt", einen bestimmten Wert besitzt.

Ebenso wie für binäre Elektrolyte gibt es ein Löslichkeitsprodukt für die mehrwertigen, wo es entsprechend den durch das Massenwirkungsgesetz bedingten Änderungen die Form annimmt:

(4a) $$a^m \cdot b^m = k \cdot c = \text{const.}$$

Dieses Löslichkeitsprodukt ist der für die analytischen Niederschläge und Fällungen maßgebende Wert. „Jedesmal, wenn in einer Flüssigkeit das Löslichkeitsprodukt eines festen Salzes überschritten ist, ist die Flüssigkeit in bezug auf das feste Salz übersättigt: es ist somit die Fällung ermöglicht; und jedesmal, wenn in einer Flüssigkeit das Löslichkeitsprodukt noch nicht erreicht ist, wirkt diese lösend auf den festen Stoff."[8])

Es soll nun die Schwefelwasserstofffällung im besonderen betrachtet werden.

Hat man ein Metallsalz in verdünnter Lösung und fügt Schwefelwasserstoff hinzu, so gelten für die dabei auftretenden Erscheinungen und Gleichgewichte die folgenden Bedingungen. Das neutrale Metallsalz besitzt z. T. undissoziierte Molekeln, zum größten Teile aber sind dieselben in Ionen zerfallen; die Menge der nicht dissoziierten Molekeln in der Volumeinheit sei c, die des Anions (Säureions) a und die des Kations (Metallions) b, so sollte nach dem Massenwirkungsgesetz wieder die Gleichung (3) gelten:

$$a \cdot b = k_I \cdot c \tag{5}$$

Aber bekanntlich ist für die Dissoziation von Neutralsalzen dieses Gesetz noch nicht bestätigt, was darin seinen Grund haben dürfte, daß wir über die Art und Menge der Dissoziationsprodukte, die in die Gleichung einzusetzen sind, nur unvollkommen unterrichtet sind. Hierüber läßt sich demnach zunächst nichts weiter aussagen, als daß die meisten Neutralsalze sehr weitgehend dissoziiert sind.

Andererseits ist aber auch der Schwefelwasserstoff dissoziiert, und zwar als zweibasische Säure stufenweise, einmal nach der Gleichung

$$H_2S = H^{\cdot} + \dot{H}S'$$

und das Anion hiervon wieder in

$$HS' = H^{\cdot} + S''$$

Da der Schwefelwasserstoff bekanntlich eine sehr schwache Säure ist, geht die Dissoziation nach der zweiten Gleichung, wenigstens so lange keine starken Basen zugegen sind, in nicht nennenswerter Weise vor sich; sie kann daher für die meisten Fälle sowohl, als auch für unsere theoretischen Betrachtungen, solange es sich nicht um alkalisch reagierende Lösungen handelt, unberücksichtigt bleiben.

Aus der ersten Gleichung folgt für den Gleichgewichtszustand der Schwefelwasserstofffällung die Gleichung

$$\frac{H^{\cdot}}{v} \cdot \frac{HS'}{v} = \frac{H_2S}{v} \cdot k_{H_2S}$$

(6) $$\text{oder } H^{\cdot} \cdot HS' = H_2S \cdot k_{H_2S} \cdot v,$$

worin k_{H_2S} die Affinitätskonstante des Schwefelswassertoffes, v das Volum der Lösung bedeutet. Beim Zusammenbringen beider Lösungen, der des Metallsalzes und der des Schwefelwasserstoffes, wird nun eine doppelte Umsetzung erfolgen: es werden die $H^{\cdot}$ Ionen des gelösten Schwefelwasserstoffes in (6.) mit den Säureionen des Metallsalzes in (5.) und die hier vorhandenen Kationen mit den Hydrosulfidionen in (6.) zusammentreten. Inwieweit die erste Verbindung stattfindet, hängt von der Dissoziationskonstante (der „Stärke") der frei werdenden Säure ab; der übrige Teil bleibt jedenfalls dissoziiert, es bildet sich „freie Säure".

Der schließlich eintretende Gleichgewichtszustand regelt sich wieder nach (3) — oder wenigstens nach einem ähnlichen Gesetze, da ja auch für starke Säuren die gewöhnliche Formel des Massenwirkungsgesetzes nicht zutrifft, — also:

(7) $$a \cdot h = s \cdot k \cdot$$

Hierin bedeuten a, h und s die resp. Konzentrationen des Säureions (vom Metallsalz), der Wasserstoffionen (vom Schwefelwasserstoff) und der undissozierten Säuremolekeln.

Andrerseits wird aber die Verbindung der beiden anderen Komponenten nicht unverändert bestehen bleiben. Zunächst freilich werden sich undissoziierte Metallhydrosulfidmolekeln bilden müssen, also um einen konkreten Fall anzuführen etwa nach folgendem Schema:

$$Cu\,SO_4'' + \begin{matrix} H^{\cdot} & SH' \\ H^{\cdot} & SH' \end{matrix} = Cu \left\{ \begin{matrix} SH' \\ SH' \end{matrix} + \begin{matrix} H^{\cdot} \\ H^{\cdot} \end{matrix} \right\} SO_4''$$

Zweifellos sind aber dieselben nicht beständig genug, um, wenn von ihnen eine genügende, das Löslichkeitsprodukt

überschreitende Menge gebildet ist, als solche, als ($Cu \begin{matrix} SH \\ SH \end{matrix}$) auszufallen. Andernfalls müßten sie, wenigstens zeitweilig oder in Spuren, im Niederschlage nachzuweisen sein. Vielmehr findet vorher eine weitere Umsetzung in dem Sinne statt, daß jede dieser Hydrosulfidmolekeln — für sich allein oder zwei von ihnen gemeinsam — eine Sulfidmolekel einerseits und eine Schwefelwasserstoffmolekel andererseits bildet, z. B.

$$Cu\begin{matrix} SH \\ SH \end{matrix} = CuS + H_2S \quad \text{oder} \quad \begin{matrix} Ag & SH \\ Ag & SH \end{matrix} = Ag_2S + H_2S,$$

so daß man schließlich, wenn auch hier das Löslichkeitsprodukt überschritten ist, die Sulfide CuS bez. Ag_2S als „Bodenkörper" erhält, während Schwefelwasserstoff abgeschieden wird. — Indessen kann man die Fällung der Sulfide auch so auffassen, daß die Metallionen direkt mit den nur in sehr geringer Menge vorhandenen Schwefelionen (S″) zusammentreten. Für die Betrachtung des endgültigen Gleichgewichts ist ein etwaiger Zwischenprozeß nicht von Belang, das Endresultat bleibt in allen Fällen dasselbe. Es gelten dafür die folgenden Beziehungen, die das beistehende, die Fällung von Kupfersulfat durch Schwefelwasserstoff darstellende Schema versinnlichen möge:*)

$$\begin{array}{ccccc} Cu^{\cdot\cdot}, S'' & & H_2^{\cdot\cdot}, SO_4'' & & H_2^{\cdot\cdot}, S'' \\ \diagdown\diagup & & \diagdown\diagup & & \diagdown\diagup \\ CuS_{(gelöst)} & & H_2SO_4 & & H_2S \\ \downarrow & & & & \\ CuS_{(fest)} & & & & \end{array}$$

*) Um Komplikationen zu vermeiden, die nur die Übersichtlichkeit beeinträchtigen würden, ohne dabei, wie gesagt, die Endresultate zu ändern, sind hier die Ionen der Schwefelsäure bez. des Schwefelwasserstoffes zu $H_2^{\cdot\cdot}$ und SO_4'' bezw. S″ angenommen, statt auf die stufenweise Dissoziation besonders Rücksicht zu nehmen. Vgl. dazu auch Ostwald, Grundriß der allgem. Chemie, III. Aufl. (1899), S. 427 (Anm. 2).

Dem Massenwirkungsgesetze zufolge bestehen zwischen den Konzentrationen dieser Molekel- und Ionenarten, die durch $C_{Cu^{\cdot\cdot}}$, $C_{S^{\prime\prime}}$, etc. bezeichnet werden mögen, die folgenden Gleichgewichte:

(8) $$C_{Cu^{\cdot\cdot}} \cdot C_{S^{\prime\prime}} = C_{CuS} \cdot k_1$$

oder, vgl. (7)

(8a) $$C_{Cu^{\cdot\cdot}} \cdot C_{S^{\prime\prime}} = \text{const.},$$

d. i. das Löslichkeitsprodukt des Kupfersulfids.

Ferner, wenn auch nicht streng,

(9) $$C^2_{H^{\cdot}} \cdot C_{SO^{\prime\prime}_4} = C_{H_2SO_4} \cdot k_2$$

für die betreffende Säure des Metallsalzes (hier die frei werdende Schwefelsäure), und

(10) $$C^2_{H^{\cdot}} \cdot C_{S^{\prime\prime}} = C_{H_2S} \cdot k_3$$

für den Schwefelwasserstoff. k_2 und k_3 hängen mit der Stärke der betr. Säure und des H_2S zusammen, sind aber nicht identisch mit den Dissoziationskonstanten, da man zur Berechnung der letzteren von der einstufigen Dissoziation ausgeht:

$$H_2S \rightleftarrows H^{\cdot} + HS';$$

zu (10) ist noch zu bemerken, daß die Konzentration des nicht dissoziierten H_2S einen gewissen, durch den Absorptionskoeffizienten gegebenen Betrag nicht überschreiten kann, — Konstanz des Druckes und der Temperatur vorausgesetzt — der durch das Henrysche Gesetz bestimmt ist (siehe später); ein etwaiger Überschuß würde als Gas entweichen müssen. Man ist also berechtigt, falls die Lösung mit Schwefelwasserstoff gesättigt ist, innerhalb der gegebenen Grenzen auch die Konzentration des H_2S als konstant anzusehen, wodurch (10) übergeht in:

(10a) $$C^2_{H^{\cdot}} \cdot C_{S^{\prime\prime}} = \text{const.}$$

Die drei Gleichungen (8, 9, 10) regeln die Fällung eines Metallsalzes durch Schwefelwasserstoff; ihnen ist unmittelbar folgendes zu entnehmen, wobei wir die nachstehenden drei Möglichkeiten unterscheiden wollen:

I. Daß eine Fällung immer und zwar praktisch vollständig,

II. Daß sie nur unter Umständen oder nur teilweise,

III. Daß sie überhaupt nicht möglich ist.

I. Die Möglichkeit der Fällung eines Sulfides hängt lediglich davon ab, daß der Wert des Löslichkeitsproduktes in (8a) erreicht wird.

1. Sulfide mit einem genügend kleinen Löslichkeitsprodukte können also immer und unter allen Umständen vollständig (analytisch gesprochen) gefällt werden.

II. Ist der Wert des Löslichkeitsproduktes größer, so wird er event. nicht mehr erreicht, es tritt also auch keine Fällung mehr ein. Man kann dann aber die Fällbarkeit erhöhen (oder auch überhaupt erst ermöglichen), d. h. die Menge der in Lösung bleibenden Metall-Ionen verringern, indem man zunächst diejenige der S''-Ionen erhöht. Denn nach (8a) ist z. B.

$$C_{Cu^{\cdot\cdot}} = \frac{\text{const}}{C_{S''}}; \tag{8b}$$

nun war nach (10) aber

$$C_{S''} = k_3 \frac{C_{H_2S}}{C_{H^{\cdot}}^2}, \tag{10b}$$

folglich, wenn man diesen Wert einsetzt,

$$C_{Cu^{\cdot\cdot}} = \text{const} \cdot \frac{C_{H^{\cdot}}^2}{C_{H_2S}} \tag{10c}$$

2. Ein Mittel zur Erhöhung von $C_{S''}$ (und darnach auch zur Verminderung von $C_{Cu^{\cdot\cdot}}$) besteht also darin, daß man

die Konzentration des H_2S-Gases vermehrt, z. B. durch Einleitung unter Druck.

3. Nicht immer wird indessen auf eine Konzentrationsvermehrung des H_2S-Gases allein hin schon eine Fällung eintreten, noch weniger aber wird sie vollständig sein, dann nämlich wenn $C_{H\cdot}$ einen zu hohen Wert besitzt. Mit anderen Worten: in sauren Lösungen (wo also viel H-Ionen vorhanden sind) können Sulfide mit nicht genügend kleinen Löslichkeitsprodukten überhaupt nicht mehr, auch nicht unter Druck (= erhöhter H_2S-Konzentration) gefällt werden; vielmehr werden sie, wenn sie vorher etwa schon vorhanden waren, sogar zersetzt und es entweicht H_2S-Gas (Methode der Schwefelwasserstoff-Darstellung). In solchen Fällen muß man daher bestrebt sein, die Wasserstoff-Ionenkonzentration zu verringern, um dadurch nach (10 c) auch $C_{Cu^{\cdot\cdot}}$ herabzusetzen.

Nach (9) hängt dieser Wert von $C_{H\cdot}$ wieder von der Menge und der Stärke der aus dem Metallsalze frei werdenden oder sonst vorhandenen Säure ab:

$$C^2_{H\cdot} = k_2 \cdot \frac{C_{H_2A}}{C_{A^{\cdot\cdot}}} ;$$

den drei Faktoren auf der rechten Seite dieser Gleichung entsprechend läßt sich nun $C_{H\cdot}$ verringern:

a) durch kleines k_2, d. h. durch Anwendung von Metallsalzen einer schwachen Säure;

b) durch Vermehrung der Konzentration der Säureanionen $C_{A^{\cdot\cdot}}$, und endlich,

c) indem man C_{H_2A} verringert, d. h. die Säure selbst überhaupt entfernt oder doch ihre Menge vermindert. Dementsprechend hat man folgende Fälle:

4. Die Fällung gelingt um so vollständiger, je schwächer die Säure des Metallsalzes ist (a).

5. Durch Zusatz eines gleichionigen Salzes, d. h. durch Vermehrung von $C_{A^{\cdot\cdot}}$, kann die Wasserstoff-Ionenkonzen-

tration weiter verringert und dadurch die Fällbarkeit erhöht werden (b).

6. Man kann auch die aus dem Metallsalz frei werdende Säure durch Neutralisation fortschaffen; so durch Hinzubringen von Hydroxyl-Ionen, die sich mit den Wasserstoff-Ionen zu undissoziiertem Wasser vereinigen. Es werden also in alkalischer Lösung, falls sie nur genügend stark ist, d. h. Hydroxyl-Ionen in genügender Menge enthält, auch noch Sulfide gefällt werden können, die in saurer oder neutraler Lösung unvollständig oder gar nicht sich ausscheiden*) (c).

7. Werden keine besonderen Mittel zur Verringerung der H·-Ionen angewandt, wie dies zumeist bei der Fällung neutraler Lösungen von Metallsalzen starker Säuren der Fall ist, so wird zwar unter Umständen der Wert des Löslichkeitsproduktes erreicht werden, also auch eine Fällung erfolgen, die aber nicht vollständig ist. Denn da bei der Fällung starke Säure „frei" wird, die H·-Ionenkonzentration also bei fortgesetzter Reaktion sich mehr und mehr vermehrt, so hindert diese den eingeleiteten Schwefelwasserstoff nach (10 b) zunehmend an der Dissoziation: Die Fällung hört auf, es wird ein Grenzzustand erreicht. Hier wird die Fällung also um so unvollständiger sein, je stärker die Säure ist, der das Anion des Neutralsalzes entstammt.

8. Wenn die Löslichkeit des Sulfides konstant ist — und das war eine stillschweigende Voraussetzung bei allen unseren bisherigen Betrachtungen**) — so wäre endlich

*) Außerdem ist die Fällung dieser Stoffe, die bereits ein ziemlich großes Löslichkeitsprodukt besitzen, natürlich dadurch erreichbar, daß man sie von vornherein als Oxyde oder Hydroxyde verwendet; die frei werdenden OH"-Ionen nehmen dann die H·-Ionen des H_2S fort, der Vorgang ist also analog dem in alkalischer Lösung, wo OH"-Ionen in freiem Zustande vorhanden sind.

**) Besitzt hingegen ein Sulfid wechselnde Löslichkeit, wie sie etwa den kolloiden Stoffen zukommt, so kann sich niemals ein

noch ein andrer Weg denkbar, um eine vollständigere Fällung zu erzielen: man könnte bereits vorher eine bestimmte Menge Sulfid auflösen und würde so ebenfalls, freilich in viel engeren Grenzen, den obigen Zweck erreichen.

III. 9. Ist aber das Löslichkeitsprodukt sehr groß, so ist eine Fällung auf keine Weise möglich; die Sulfide sind dann leicht löslich.[9])

Ehe die Stichhaltigkeit unserer theoretischen Ausführungen durch das Experiment dargetan werden soll, seien zuvor die nötigen Daten über den Schwefelwasserstoff selber vorangestellt; sie sind z. T. natürlich schon länger bekannt, z. T. wurden sie erst zu diesem Zwecke besonders ermittelt.

Zur Einwirkung des Schwefelwasserstoffes auf trockene Metallsulfide hat Hughes[10]) in einer längeren Versuchsreihe festgestellt, daß scharf getrocknetes Schwefelwasserstoffgas überhaupt nicht einwirkt auf die Salze der verschiedensten Metalle (u. a. von Kadmium, Silber, Kupfer, Quecksilber etc.), wenn das mit deren Lösung getränkte Filtrierpapier gleichfalls nachher genügend getrocknet war. Er schließt zwar daraus:[11]) „that the experiments ... go to show that the compounds represented by the formula HCl & H_2S are not (as is usually proposed) acids, but rather that they are acid anhydrides not of the same order, but although of the same class as P_2O_5 & SO_3.“ Richtiger als diese Auffassung erscheint jedoch die von Ostwald in seinem Referate[12]) gegebenen Erklärung, daß diese Reaktionen

---

wirkliches Gleichgewicht herstellen. Denn da die Konzentration des Bodenkörpers wechselt, wechselt (siehe den Verteilungssatz) auch die des nicht dissoziierten Anteils c in (4), und damit hört die Konstanz des Löslichkeitsproduktes auf, auf der das Gleichgewicht beruht. Eine etwaige Fällbarkeit wechselt also konform mit der Löslichkeit des betr. Sulfides.

(als Ionenreaktionen) eben nur im Ionenzustande der betreffenden Agentien, also in wässriger Lösung eintreten können. Zu dieser Anschauung scheint übrigens Hughes selbst sich in einer späteren Arbeit[13]) zu bekennen. —

Was nun zunächst die Löslichkeit des Schwefelwasserstoffes in Wasser anbetrifft, so ist sie bereits im Anschluß an Bunsens bekannte Arbeiten[14]) über Gasabsorption und auf seine Anregung hin von Schönfeld bestimmt und als in Übereinstimmung mit dem allgemeinen Verhalten der Gase nach dem Henryschen Gesetze gefunden worden; danach hängt der Absorptionskoeffizient außer von der Natur des Gases und des Lösungsmittels nur noch vom Druck p ab (bei gleichbleibender Temperatur t), im übrigen aber ist er konstant, d. h. er ist eine Funktion dieser beiden Variabeln p und t. Schönfeld gibt demgemäß auch die Kurve für diese Funktion.[15]) Die gefundenen Werte wurden dann sowohl durch Henrichs[16]) genauere rechnerische Verwertung (Fehlerrechnung nach der Methode der kleinsten Quadrate) des gefundenen Zahlenmaterials, als auch durch eine von Prytz und Holst[17]) vorgenommene Nachprüfung des experimentellen Teils — allerdings nach einer anderen Methode — nicht unerheblich korrigiert. Es konnte somit die Richtigkeit des endgültig erhaltenen Wertes des Absorptionskoeffizienten ($\alpha = 4{,}7796$ bei 0° C) als hinreichend genau festgestellt gelten.

Von Wichtigkeit ist ferner, wie aus den theoretischen Betrachtungen hervorgeht, die Kenntnis der Dissoziations- oder Affinitätskonstanten k_{H_2S} des Schwefelwasserstoffes in wässriger Lösung. Dieselbe fand sich bei Beginn vorliegender Untersuchungen noch nicht in der Literatur vor und sollte demzufolge von uns bestimmt werden. Inzwischen hat indessen Walker[18]) eine Arbeit über Dissoziationskonstanten schwacher Säuren veröffentlicht; dort findet sich auch die Dissoziationskonstante des H_2S zu

$$0{,}57 \cdot 10^{-7}$$

angegeben, ein Wert der von dem unsrigen unten mitgeteilten allerdings erheblich abweicht, worauf noch zurückzukommen sein wird.

Nach dem Ostwaldschen Verdünnungsgesetze[19]) läßt sich nämlich die Affinitätskonstante aus zwei Messungen der molekularen Leitfähigkeiten, Λ_v bei bekanntem beliebig zu wählenden Volum v, und Λ_∞ bei „unendlicher" Verdünnung berechnen nach der Formel:

$$(11) \cdot \qquad k = \frac{(\Lambda_v)^2}{\Lambda_\infty (\Lambda_\infty - \Lambda_v) \cdot v}$$

Den Messungen dieser beiden Leitfähigkeiten stellten sich indes Schwierigkeiten entgegen, die zu einem Teil in äußeren Umständen, zum andern in der Natur der Stoffe begründet lagen. Von den Größen der Formel (11) ist die Endleitfähigkeit, da H_2S viel zu wenig dissoziiert ist, der direkten Messung nicht zugänglich; es muß daher der Umweg über die stark dissoziierten Alkalisalze eingeschlagen und Λ_∞ von H_2S durch Rechnung, und zwar als Summe der beiden Wanderungsgeschwindigkeiten von Anion und Kation ermittelt werden. Die Ionengeschwindigkeiten sind nun, wie oben bereits auseinandergesetzt, nicht die des Wasserstoff- und Schwefelions, sondern nach den Untersuchungen von Thomsen,[20]) Sabatier,[21]) Bock,[22]) Bernfeld[23]) und vor allem nach Ostwalds[24]) Messungen der Dissoziationskonstanten ternärer Elektrolyte im wesentlichen $H^{\cdot}$ und SH'. Zur experimentellen Bestimmung, der Wanderungsgeschwindigkeit von SH' wurde daher zunächst eine Natrium-Sulfhydridlauge verwandt, über deren Herstellung und sonstige Anwendung das nähere sich weiter unten findet.[9])

Hierbei zeigte sich zunächst, daß dieselbe schon ziemlich weit hydrolysiert war, daß also bereits der Dissoziationsgrad des Wassers ihren Gleichgewichtszustand beeinflußte, indem die wenigen $H^{\cdot}$-Ionen des Wassers mit den SH'-Ionen der Lauge zu undissoziiertem H_2S zusammen-

treten, während $Na^{\cdot}$- und OH'-Ionen zurückbleiben; letztere, als im Überschuß befindlich, bewirken die alkalische Reaktion. Das beste Mittel zur Zurückdrängung dieser Hydrolyse ist nun, ein Hydrolysenprodukt — hier Schwefelwasserstoff — hinzuzusetzen.[25]) In der Tat wurde die molekulare Leitfähigkeit einer in ihrer Zusammensetzung der Formel NaSH entsprechenden Lösung durch Einleiten von Schwefelwasserstoff erheblich vermindert; aus der Tabelle I a ist ersichtlich, daß die Leitfähigkeit beim Einleiten von H_2S um etwa 3 % zurückging. Diese Verminderung ist aber auf das Verschwinden der Hydroxylionen zurückzuführen, welche schneller wandern (also besser leiten) als die SH'-Ionen, während die Leitfähigkeit des zugesetzten Schwefelwasserstoffes so gering ist, daß sie neben der des Salzes verschwindet.

Für den vorliegenden Zweck wurde demnach die Hydrolyse auf diese Weise (Einleiten von H_2S im Überschuß) zurückgedrängt und die molekulare Leitfähigkeit von Natriumsulfhydridlösungen bei steigender Verdünnung untersucht. Der Höchstwert wurde berechnet mit etwa 105,9 reziproken Ohm bei 18 ° C (vgl. Tab. I b). Die gesuchten Wanderungsgeschwindigkeiten Λ_∞ ergeben sich unter Berücksichtigung der von Kohlrausch[26]) gefundenen Werte für die Ionenbeweglichkeiten $H^{\cdot} = 318$ und $Na^{\cdot} = 43{,}8$

$$\begin{array}{rrl} \text{zu} & NaSH & = 105{,}9 \\ & -Na^{\cdot} & = 43{,}8 \\ \hline & \underline{SH'} & = \underline{43{,}8} \\ & +H^{\cdot} & = 318 \\ \hline \text{und zu} & \underline{H_2S} & = \underline{380{,}1} \end{array}$$

bei unendlicher Verdünnung. Auch Walker hat übrigens — wenn man nach Kohlrausch-Holborn[27]) die S.E. (Siemens-Einheiten) auf die obigen Ohm umrechnet — denselben Wert von 380 für die Endleitfähigkeit gefunden. — Hiermit ist also Λ_∞ in Formel (11) bekannt, es fehlt dagegen

noch der Wert von Λ_v, dessen Bestimmung einen ziemlichen Aufwand von Zeit und Arbeit verursachte. Es war nämlich mit den mir zur Verfügung stehenden Laboratoriumseinrichtungen,*) da das gewöhnliche destillierte Wasser meist eine Leitfähigkeit von $10 \cdot 10^{-6}$ reziproken Ohm hatte und auch unter den bekannten Vorsichtsmaßregeln nicht unter $7 \cdot 10^{-6}$ herabging, anfangs nicht möglich ein geeignetes Wasser zu erhalten, dessen Leitfähigkeit doch allerhöchstens $1{,}4 - 1{,}5 \cdot 10^{-6}$ betragen durfte. Schließlich wurden indes diese Schwierigkeiten durch den Aufbau eines eigenen Destillationsapparates überwunden und man gelangte so zu einem sehr reinen Wasser mit der anfänglichen Leitfähigkeit von $0{,}4 \cdot 10^{-6}$. — In der Tabelle II finden sich unter Λ_v die mokularen elektrischen Leitfähigkeiten des Schwefelwasserstoffes bei 18° [bei welcher (s. Tab. I) alle Messungen ausgeführt wurden], unter v die molekularen Konzentrationen in Litern**) und unter $k \cdot 10^{-7}$ die Affinitätskonstanten des Schwefelwasserstoffes, berechnet nach Formel (11). Im Mittel ergab sich demnach

$$k = 1{,}1 \cdot 10^{-7},$$

also nicht so niedrig wie in Walker und Cormack[18]) — s. S. 15 — gefunden hatten, aber doch immerhin noch sehr gering und z. B. nur etwa zum dritten Teil so groß wie diejenige für die Kohlensäure, die dieselben Autoren zu

$$k = 3{,}04 \cdot 10^{-7}$$

gefunden hatten (loc. citat.).

Nach Fertigstellung dieser Arbeit hat dann wegen der immerhin erheblichen Differenz der beiden Zahlenwerte für k_{H_2S} Auerbach[28]) die Dissoziationskonstante vom

*) Obige Versuche wurden im Jahre 1900 in Tübingen ausgeführt.

**) Die Bestimmung des H_2S-Gehaltes geschah an einer sehr vorsichtig abpipettierten Menge titrimetrisch mit Jod und Stärke (vgl. auch S. 23).

Schwefelwasserstoff auf Grund einer neuen äußerst sorgfältigen Versuchsanordnung, die die hier besonders zahlreichen und schwer vermeidbaren Fehlerquellen tunlichst umgeht, ebenfalls bestimmt. Er fand als Mittel einer Reihe sehr gut übereinstimmender Werte

$$k = 0{,}91 \cdot 10^{-7}$$

und diese Zahl dürfte sonach jetzt als der wahrscheinlichste Wert für die Affinitätskonstante des Schwefelwasserstoffes gelten.

Zum Schluß wurde noch die elektrische Leitfähigkeit eines Gemisches von Na SH und Na OH in wässriger Lösung bestimmt. Wenn sich nämlich, wie aus den angeführten Untersuchungen zu folgern ist, das Natriumsulfhydrid mit der Natronlauge in wässriger Lösung nicht, wie früher angenommen wurde, nach der Gleichung

$$Na\,SH + Na\,OH = H_2O + Na_2S$$

verbindet, sondern im allgemeinen beide nebeneinander bestehen bleiben sollen; wenn ferner eine Lösung von Na_2S, das auf trockenen Wege dargestellt wurde, in Wasser gelöst sich in Na SH und Na OH spalten soll, so muß sich dieses Verhalten bei einem Vergleich der sorgfältig ermittelten elektrischen Leitfähigkeiten der einzelnen Komponenten mit der des Gemisches der beiden erkennen lassen; nun betrug die spezifische Leitfähigkeit für eine Na OH-Lösung von $v = 16{,}9$ l

$$\varkappa = 11{,}61 \cdot 10^{-3} \text{ rezipr. Ohm etc.,}$$

für die des Na SH (bei gleicher Konzentration)

$$\varkappa = 5{,}50 \cdot 10^{-3}$$

und für eine Lösung, welche b e i d e Körper in der gleichen Konzentration enthielt (also Na OH + Na SH, $v = 16{,}9$ l)

$$\varkappa = 16{,}44 \cdot 10^{-3}$$

d. i. nahezu die Summe (17,11) der beiden Komponenten; die geringe Differenz ist wieder (was sich auch durch

Einleiten von H_2S experimentell bestätigte) auf den Rückgang der Hydrolyse zu schieben. Wäre dagegen die Verbindung Na_2S in der Lösung existenzfähig, so müßte der gefundene Summenwert wegen der Bildung undissoziierten Wassers, wobei dessen gut leitende Ionen verschwinden, ganz erheblich geringer sein. — Aus den obigen Daten ermittelt sich ferner der Grad der Hydrolyse bei der fraglichen Konzentration zu ca. 3 %.

Damit sind die Daten über den Schwefelwasserstoff und die später verwandte Natriumsulfhydridlauge gegeben; es handelt sich nun um praktische Beispiele für die im vorigen Abschnitt theoretisch hergeleiteten Sätze. Wir werden für dieselben z. T. unmittelbare Belege aus der analytischen Praxis heranziehen können, z. T. wird sich Gelegenheit bieten, ihre Richtigkeit auf Grund von experimentellen Untersuchungen zu bestätigen.

Zu der ersten Gruppe (I) von Sulfiden, deren Fällung immer möglich ist, die also demgemäß ein äußerst kleines Löslichkeitsprodukt besitzen, gehören die Sulfide der Schwermetalle Hg, Ag, Pb, Cu, Bi; diese lassen sich bekanntlich auch in stark saurer Lösung ihrer Salze durch Einleiten von H_2S erzeugen und werden andrerseits selbst durch starke Säuren nicht zersetzt oder gelöst. Den Übergang zur zweiten (II) Gruppe bilden die Salze des As, Sb, Sn, Cd und Zn in fallender Linie, so zwar, daß die Fällung der ersteren in saurer Lösung im allgemeinen noch vollständig (im analytischen Sinne) von statten geht, während Zinksalze in saurer Lösung durch H_2S nicht mehr fällbar sind; CdS und ZnS werden vielmehr schon in der Kälte von Mineralsäuren gelöst, letzteres sogar schon von schwachen oder verdünnten, d. h. solchen von geringer Wasserstoffionen-Konzentration. Hier wäre die Möglichkeit geboten, die oben angegebene Eventualität experimentell zu prüfen,

daß nämlich z. B. ZnS unter starken Druck, also bei erhöhter Ionenkonzentration des H_2S, auch in Gegenwart von Mineralsäuren beständig ist. Ferner gehört hierher das Auswaschen eines Sulfidniederschlages (z. B. Cd S oder Cu S) mit H_2S-haltigem Wasser, um bei quantitativen Bestimmungen eine Auflösung derselben durch die beträchtlichen Mengen Waschwassers möglichst zu vermeiden. Der Zweck wird auch tatsächlich erreicht; denn da die Konzentration der S''- bez. SH'-Ionen für sich schon relativ groß ist und durch eine etwaige Auflösung des Sulfidniederschlages sich noch erhöhen würde, so genügt eine äußerst geringe Menge des Kations um den Wert des ohnehin schon kleinen Löslichkeitsproduktes zu erreichen: eine weitere Auflösung des Niederschlages unterbleibt also.

Zur zweiten Gruppe der Sulfide (II), deren Löslichkeitsprodukt bereits so groß ist, daß nicht in saurer und auch nicht mehr in neutraler Lösung völlig gefällt werden kann, gehören die Metallsulfide von Co, Ni, Fe und Mn. In alkalischer Lösung dagegen (bezw. durch Schwefelalkalien usw.), also bei genügender Gegenwart von Hydroxyl-Ionen zur Bindung der H'-Ionen, ist es auch hier noch möglich, sie aus den Salzlösungen der Metalle quantitativ niederzuschlagen. Doch bestehen hier bereits große Unterschiede, was in der obigen Reihenfolge zum Ausdruck gebracht werden soll: während die einmal gebildeten Sulfide von Co und Ni durch schwache Säuren in der Kälte nicht mehr zersetzt werden, geht dies bei Fe und Mn völlig glatt von statten, so daß Schwefeleisen ja direkt zur Bereitung von Schwefelwasserstoff Anwendung findet. Was den Grenz- d. h. Gleichgewichtszustand betrifft, der sich bei den Sulfiden der Übergangsgruppe herstellt, indem sich Säure und Schwefelwasserstoff gewissermaßen in das vorhandene Metall nach früherer Anschauung „teilen", so ist derselbe hier zum Gegenstand einer eingehenden Experi-

mentaluntersuchung gemacht worden. Die Einzelheiten hierüber, sowie die Resultate sollen nachher im Zusammenhange gegeben werden. Eine vollständige Fällung kann hier durch die oben unter 4 und 5 genannten Mittel hervorgerufen werden, durch Anwendung des Salzes einer schwachen Säure, die man womöglich durch Zusatz eines gleichionigen Salzes noch weiter abschwächt. Ein treffliches Beispiel hierfür bietet die quantitative Fällung des Zinkazetats unter Zusatz von Natriumazetat.

Unter die dritte Gruppe (III) endlich, deren Sulfide durch Fällung mit H_2S überhaupt nicht mehr herstellbar sind, die vielmehr schon durch ganz schwache Säuren, ja z. T. schon durch Wasser zersetzt werden, fallen die Sulfide der Erden, alkalischen Erden und Alkalien, über deren Eigenschaften (besonders betreffend die Bildung eigenartiger Polysulfide[9]) noch verschiedentlich Ungewißheit herrscht.

Wie schon erwähnt wurde zu der Experimentaluntersuchung über Punkt 7 von den dort aufgeführten Metallen das Zink ausgewählt; an ihm wurde der Gleichgewichtszustand des Systems Zn-H_2S-HCl bezw. H_2SO_4 einer eingehenden Prüfung unterzogen. Die Anordnung war derartig, daß zuerst in eine Lösung des entsprechenden Zinksalzes (also $ZnCl_2$ bezw. $ZnSO_4$) von bekanntem Gehalt Schwefelwasserstoff eingeleitet wurde; weil Temperaturunterschiede das Gleichgewicht nicht unbeträchtlich verschieben können und um ein möglichst schnelles Einstellen derselben zu bewirken, wurden die Gefäße in einem Thermostaten nach Noyes[29]) rotieren gelassen. Was die Schüttelgefäße anlangt, so mußte außer dem Eindringen von Wasser auch ein event. Entweichen von H_2S-Gas tunlichst vermieden werden. Es wurde daher von einem Kautschukverschluß abgesehen und die Versuche in zugeschmolzenen Fläschchen angestellt. Diese Fläschchen von ca. 100 cm^3 Inhalt besaßen zylinderförmige Gestalt und einen langen

röhrenförmgen Hals aus leicht schmelzbarem Glase, der alsbald nach ihrer Fällung zugeschmolzen wurde. Nach einer entsprechenden Frist von je nachdem $^1/_2$, ein oder mehr Tagen wurde dann die Rotation dieser „Röhrenhalsfläschchen" im Thermostaten unterbrochen und der Niederschlag absitzen gelassen. Die Öffnung der Gefäße geschah durch Absprengen des zugeschmolzenen Halsstückchens, danach erfolgte die Probenahme und Untersuchung des Flüssigkeitsinhaltes an einer abpipettierten Menge. Die erhaltenen Resultate (Gehalt an Zink, Schwefelwasserstoff, freier Säure) wurden auf Millimol und 1 l Flüssigkeit umgerechnet und finden sich in den Tabellen III a und b; die Bestimmung des Zinks und der Gesamtschwefel- bezw. salzsäure erfolgte gewichtsanalystisch (als Zn O und Ba SO_4 bezw. Ag Cl), während H_2S titrimetrisch (mit Jod, Thiosulfat und Stärke) bestimmt wurde; die sogen. „freie Säure" ergibt sich dann rechnerisch aus der Gesamtsäure unter Abzug der auf das in Lösung befindliche Zinksalz entfallenden Säure.

Um diese Gleichgewichtszustände auch von der anderen Seite her zu erreichen, wurde in einer weiteren Reihe von Versuchen so verfahren, daß man zu einer (zumeist gewogenen) Menge Zinksulfid eine jeweilig wechselnde Menge freier Säure d. h. also H'-Ionen (und zwar wieder als H_2SO_4 bezw. HCl) in verschiedenen Konzentrationen hinzusetzte, dann in ganz derselben Weise wie oben beschrieben, den Eintritt des Gleichgewichtszustandes abwartete und danach die Flüssigkeit über dem übrig gebliebenen Zinksulfid (gleichfalls in derselben Weise) analysierte.

Das Ergebnis dieser Untersuchungen, bei denen (s. später) das verwandte Zinksulfid auf verschiedene Art hergestellt war, findet sich in den Tabellen IV a und b.

Betrachtet man die Ergebnisse der vorstehenden Versuche, so zeigen sich starke Unregelmäßigkeiten. Z. B. ergaben sich unter anscheinend gleichen Versuchsbedingungen nicht immer gleiche Endlösungen; besonders aber wurde von beiden Seiten aus keineswegs derselbe Gleichgewichtszustand erreicht! Der Hauptgrund für diese Schwankungen dürfte in der Unbestimmtheit und Ungleichmäßigkeit des Bodenkörpers zu suchen sein.

Die auf vier verschiedenen Wegen hergestellten ZnS-Präparate (aus Chlorid, aus Sulfat in der Kälte, aus Azetat und aus Sulfat in der Hitze) verhielten sich verschieden, wobei die Unmöglichkeit, die Niederschläge völlig auszuwaschen, noch mitgesprochen haben mag. Demgegenüber ist es daher auch nicht auffallend, daß bei den von Zinksalzen ausgehenden Versuchen (Tab. III) das entsprechende Zinksulfid ebenfalls sich abweichend verhielt.

Unter sich am gleichmäßigsten sind von den zahlreichen angestellten Versuchen diejenigen ausgefallen, welche von Schwefelsäure und Zinksulfid (aus Sulfat in der Kälte dargestellt) ausgehen und sich in der Tabelle IV a vorfinden. An diesen Versuchen läßt sich auch die obige, Seite 11 für das Gleichgewicht aufgestellte Beziehung prüfen. Nach (10c) muß gelten

$$C_{Zn^{\cdot\cdot}} = \frac{C^2_{H^{\cdot}}}{C_{H_2S}} \cdot k$$

oder es muß der Ausdruck

$$\frac{C_{Zn^{\cdot\cdot}} \cdot C_{H_2S}}{C^2_{H^{\cdot}}} = k \qquad (12)$$

konstant sein, sobald das Gleichgewicht erreicht ist, d. h. am Schlusse des Versuchs. — Die Konzentration der Zink-Ionen können wir für den vorliegenden Zweck ohne wesentlichen Fehler gleich der des analytisch in der Lösung gefundenen Zinks setzen; die Konzentration des Schwefel-

wasserstoffes ist ebenfalls gleich der analytisch gefundenen H_2S-Konzentration, da die geringe ionisierte Menge des Schwefelwasserstoffes neben dem undissoziierten Anteil völlig vernachlässigt werden kann. C_H. hängt von der Menge der am Schlusse des Versuchs vorhandenen freien Säure ab, die sich, wie oben angegeben, aus der Gesamtschwefelsäure und dem Zink berechnet. Nur ist freilich die Schwefelsäure in den hier vorkommenden Konzentrationen keineswegs völlig dissoziiert; da aber ihr Dissoziationsgrad nicht genau bekannt ist, empfiehlt es sich, in erster Annäherung die H-Ionenkonzentration der Konzentration der freien Säure proportional zu setzen. Unter diesen Voraussetzungen ergeben sich für den obigen Ausdruck k aus den Versuchen Nr. 13—22 (Tab. IV b) die in der Tabelle V angeführten Werte.

Wie man sieht, ist k zwar nicht konstant, aber doch von gleicher Größenordnung, und vor allem liegt der Gang, d. h. die regelmäßig verlaufende Abweichung von der Konstanz, in der erwarteten Richtung. Denn in den letzten Versuchen (mit großer Säurekonzentration) ist die Wasserstoffionenkonzentration (durch die Voraussetzung der völligen Dissoziation der Säure) sicher zu hoch angenommen worden, so daß aus diesem Grunde k zu klein erscheint, um so mehr als der Fehler von C_H. im Quadrat in die Formel eingeht. Bei Einsetzung der wahren — hier unbekannten — Werte von C_H. würde also eine viel bessere Konstanz erreicht werden.

Daß bei den übrigen Versuchen sich andere Werte ergeben, liegt wie erwähnt, vor allem an der Inkonstanz des Bodenkörpers, dessen Löslichkeitsprodukt ja die Grundlage für die Berechnung der Formeln bildete. Ist nun schon bei wohldefinierten kristallinischen Stoffen die Löslichkeit vom Verteilungszustande d. h. von der Art und Größe der Bodenkörperteilchen abhängig, so kann bei den amorphen Sulfiden eine viel größere Inkonstanz der Lös-

lichkeit nicht überraschen. In der Anmerkung Seite 13 f. wurde ja bereits darauf hingewiesen, daß bei einer wechselnden, also inkonstanten Löslichkeit des Sulfids auch kein eigentlicher Gleichgewichtszustand sich herstellen kann. Das ist hier, bei den vorliegenden Versuchen, offenbar größtenteils der Fall gewesen.

II.

Es möge sich nun um den Fall handeln, daß mehrere Metallsalze in der Lösung vorhanden sind; dann gelten die theoretischen Erwägungen über Fällbarkeit und die Möglichkeit sie zu erhöhen usw. genau ebenso wie bei einem Salze. Daher wird auch für die fraktionierte Fällung, d. h. für den Fall, daß ein bezw. verschiedene Metallsalze an sich sehr wohl vollständig fällbar sind, daß aber die zu einer solchen vollständigen Fällung zur Verfügung stehende Menge Schwefelwasserstoff nicht hinreicht, die Anwendung des Massenwirkungsgesetzes und der elektrolytischen Dissoziationstheorie einen tieferen Einblick in den Verlauf der Reaktion gestatten.[30])

Wir gehen zunächst von einem einzelnen Metallsalze aus und setzen ganz allgemein die Menge des sich bildenden Niederschlags (den „Bodenkörper") gleich y. Als Einheit gilt hierbei durchweg das Mol, d. h. das Molekulargewicht des betr. Stoffes in Grammen; darnach ist y also die analytisch bestimmbare Substanz. Diese wird aber nur dann dem Fällungsmittel R gänzlich äquimolekular sein, wenn der entstehende Bodenkörper völlig unlöslich ist, was in Wirklichkeit nie zutrifft. Es wird somit ein Teil des Fällungsmittels verbraucht werden, um eine gewisse Menge l in Lösung befindlicher Molekeln des Bodenkörpers zu bilden. Erst wenn von diesen ein so großer Teil vorhanden ist, daß diese Lösung konzentriert, der Sättigungsgrad aber überschritten ist, wird ein Niederschlag

ausfallen können. Es entspricht also erst $y + l$, d. i. wirklicher Niederschlag plus gelöstem Bodenkörper, dem verbrauchten Fällungsmittel, wobei die geringe Menge des Fällungsmittels, die neben dem Reaktionsprodukt unverändert bestehen bleibt, vernachlässigt worden ist.

Von diesen in Lösung befindlichen Molekeln l des Bodenkörpers wird nun wieder ein Teil c undissoziiert, der andere l—c dissoziiert sein; und zwar handle es sich um einen binären Stoff, dessen Ionen a und b sein mögen. Nach dem Massenwirkungsgesetz erhält man somit (vgl. Formel 3)

$$(13) \qquad \frac{a}{v} \cdot \frac{1}{v} = k_1 \cdot \frac{c}{v} \text{ oder } a \,.\, b = k_1 \,.\, c \,.\, v$$

Bei Anwendung von 1 Liter Lösung wird $v = 1$ und (13) geht über in die bekannte Form der Gleichung

$$(14) \qquad a \,.\, b = k_1 \,.\, c = \text{const.}$$

da c nach dem Verteilungssatze konstant ist. Wir bezeichnen wieder die gesamte Anzahl der vorhandenen Mole des Fällungsmittels mit R, die der Substanz mit S; dann ist offenbar

$$(15a) \qquad a = S - (y + c) \quad \text{und}$$

$$(15b) \qquad b = R - (y + c)$$

d. h. die Anzahl der dissoziierten Mole ist gleich der Anzahl der ursprünglich vorhanden gewesenen vermindert um die Summe der ausgefallenen und der nicht dissoziierten. Setzt man dies in (14) ein, so ergibt sich:

$$(16) \qquad (S - y - c) \,.\, (R - y - c) = k_1 \,.\, c = \text{const.}$$

Hierin sind S und R als angewandte Reagens- bezw. Substanzmengen bekannt, y ist die gefundene Niederschlagsmenge. Dagegen sind uns im Falle der schwerlöslichen Sulfide die beiden anderen Größen leider unbekannt; namentlich, ist man über k_1, die Dissoziationskonstante derselben noch völlig im Unklaren. Angenähert würde sich aber wohl der Dissoziationsgrad, damit also auch c und (nach

dem Ostwaldschen Verdünnungsgesetze in einer der modifizierten Formen) k_1 aus der Analogie mit anderen schwerlöslichen Salzen berechnen lassen. Durch Einsetzen dieser so gefundenen Werte in die obige Gleichung ließe sich dann event. wieder eine Korrektion ermöglichen und so fort; man erreicht dies am besten dadurch, daß man den Wert von y, des experimentell ermittelten Niederschlags, vergleicht mit dem aus (13) berechneten; man erhält

$$(17) \qquad y = \pm\tfrac{1}{2}\sqrt{(R-S)^2 + 4\,(k_1 \,.\, c)} + \frac{R-2\,c+S}{2},$$

wo natürlich nur ein (und zwar hier der negative) Wurzelwert ein reelles Resultat ergibt.

Derartig wäre also eine Möglichkeit gegeben, den bei fraktionierter Fällung durch H_2S entstehenden Niederschlag vorher zu berechnen. — In analoger Weise würden sich diese Überlegungen anstellen lassen bei fraktionierten Fällungen mehrerer Salze. Man findet hier für die beiden Ionen a_1 und a_2 der Substanzen S_1 und S_2:

$$(18a) \qquad a_1 = S_1-(y_1+c_1);\ a_2 = S_2-(y_2+c_2)$$

und für das beiden gemeinsame Ion des Reagenmittels R

$$(18b) \qquad b = R-(y_1+c_1)-(y_2+c_2),$$

und somit geht die Gleichung (16) über in die beiden

$$(19a) \qquad (S_1-y_1-c_1)\,.\,(R-y_1-c_1-y_2-c_2) = k_1\,.\,c_1$$

$$(19b) \qquad (S_2-y_2-c_2)\,.\,(R-y_1-c_1-y_2-c_2) = k_2\,.\,c_2$$

Sind k_1 und c_1 bezw. k_2 und c_2 bekannt, so läßt sich wieder y_1 und y_2 berechnen; die allgemeine Auflösung nach diesen Größen nimmt indessen eine sehr komplizierte Form an, sie mag daher als minder wichtig fortbleiben und es bei der obigen impliziten sein Bewenden haben. Erwähnt sei nur noch, daß diese Gleichungen ganz allgemein gelten, auch wenn y_1 oder y_2 zu Null werden, d. h. wenn nur ein Sulfid ausfällt. Werden aber beide Größen, y_1 und y_2 zu Null, d. h. fällt überhaupt nichts aus, so

handelt es sich um ein homogenes Gleichgewicht. Dieser Fall gehört nicht mehr in das Gebiet der Fällung; immerhin läßt sich auch in diesem Falle eine allgemeine Lösung der Gleichungen bewerkstelligen und es mag erwähnt sein, daß dieselbe identisch ist mit dem von Thomsen (durch Beobachtung der thermischen Änderungen) und Ostwald (durch Beobachtung der Änderungen des Volums bezw. des Lichtbrechungsvermögens) experimentell, von Nernst rechnerisch ermittelten Teilungsverhältnisse zweier Säuren auf eine Basis; in Worten läßt es sich wie folgt aussprechen:[31]) „Das Teilungsverhältnis zweier Säuren in bezug auf eine Basis ist gleich dem Verhältnis der Dissoziationsgrade bei der entsprechenden Verdünnung."

In dieser Weise — durch theoretische Berechnung und experimentelle Bestimmung der durch Natronlauge bewirkten Niederschlagsmengen organischer Säuren — versuchte u. a. Th. Paul in seiner des öfteren zitierten Arbeit[31]) in das Wesen der fraktionierten Fällung einzudringen. Einen anderen Weg schlug Al. Findlay[32]) ein, der aus theoretischen Überlegungen eine allgemeine Formel für die fraktionierte Fällung zu geben suchte. Wenn nämlich im Falle der allgemeinen umkehrbaren chemischen Gleichung

$$(20) \qquad n_1 A_1 + n_2 A_2 \rightleftarrows n_1' A_1' + n_2' A_2'$$

zwei der Substanzen, also z. B. A_1 und A'_1 fest sind (heterogene Reaktion), so können ihre Konzentrationen in der Lösung meistens mit großer Annäherung als konstant gelten; die Formel für das nach dem Massenwirkungsgesetz in der Lösung herrschende Gleichgewicht lautet also:

$$(21) \qquad \frac{C_2^{n_2}}{C_2'^{n'_2}} = \text{const.}$$

wo C_2 bezw. C'_2 die Gesamtkonzentrationen der gelösten Stoffe A_2 und A'_2 bedeuten. Da letztere sich indessen nur zu einem Teile an diesem Gleichgewichte beteiligen,

nämlich soweit sie dissoziiert sind, so haben für die Gesamtkonzentrationen C_2 und C'_2 deren Ionenkonzentrationen in die Formel einzutreten. Man erhält somit für das in der Lösung herrschende Gleichgewicht die Beziehung

$$\frac{\alpha_2^{n_2} \cdot C_2^{n_2}}{\alpha_2'^{n'_2} \cdot C_2'^{n'_2}} = \text{const.} \tag{22}$$

worin α_2 und α'_2 die Dissoziationsgrade sind. Nur wenn der Dissoziationsgrad der Salze nahezu der gleiche ist, wird, da $\frac{\alpha^{n_2}}{\alpha'^{n'_2}_2}$ sehr nahe den Wert 1 erreicht, trotz der elektrolytischen Dissoziation das Verhältnis der Gesamtkonzentrationen selber konstant sein. Da dies bei dem von Guldberg und Waage untersuchten Gleichgewicht zwischen $Ba\,SO_4$ und $H_2\,CO_3$ der Fall war, fanden sie ihre Theorie der Massenwirkung durch das Experiment bestätigt.[33])

Findlay[32]) wendet nun diese theoretische Überlegung auf die fraktionierte Fällung an und zwar im speziellen auf den Fall, daß aus der Lösung zweier Salze durch ein lösliches gemeinsames Fällungsmittel, das aber in zur vollständigen Sättigung ungenügender Menge hinzugesetzt wurde, zwei unlösliche Salze gefällt werden. Es muß dann für die über den beiden Bodenkörpern stehende Lösung die eben dargelegte Gleichgewichtsbedingung erfüllt sein; also, wenn wieder A_2 und A'_2 die beiden gelösten Salze sind,

$$\frac{(\text{Ionenkonzentration von } A_2)^{n_2}}{(\text{Ionenkonzentration von } A'_2)^{n'_2}} = \text{const.} \tag{23}$$

Wenn nun in der ursprünglichen Lösung von A_2 und A'_2 dieses Verhältnis der Ionenkonzentration größer war als die obige Gewichtskonstante, so ergibt sich aus dieser

Formel, daß zuerst nur A_2 in reinem Zustande ausfällt, und zwar so lange bis der Gleichung (23) Genüge geleistet wird. War aber umgekehrt das ursprüngliche Verhältnis kleiner, so fällt in analoger Weise zuerst A'_2 aus. Gleichzeitig gibt auch die Gleichung (23) die Grenze an, bis zu der eine Trennung von A_2 und A'_2 durch Ausfällung als A_1 und A'_1 möglich sein wird: denn auf weiteren Zusatz von Fällungsmittel werden beide Salze ausfallen und zwar stets in der Weise, daß obiger Gleichung (23) Genüge geschieht, daß also das Verhältnis der Ionenkonzentrationen in der Lösung konstant bleibt, d. h. der Niederschlag muß schließlich stets dieselbe Zusammensetzung haben.

Findlay prüft diese Theorie an dem Salzpaare Na_2SO_4 und NaJ, das er durch Bleinitrat (als $PbSO_4$ bezw. PbJ_2) fällt; er findet sie durch seine Versuche bestätigt und ermittelt für sie die Gleichgewichtskonstante in (23) zu 0,25—0,3.[34])

Während die von Paul bei organischen Säuren angewandte Methode ihrer Anwendung auf die Schwefelwasserstofffällung mancherlei Schwierigkeiten entgegensetzt, scheint das bei dem zweiten Verfahren nicht der Fall. Zwar handelt es sich auch bei Findlay nicht um die fraktionierte Fällung von Kationen, sondern nur um die Anionen SO''_4 und J' als $PbSO_4$ und PbJ_2 aus ihren gemischten Salzlösungen, trotzdem könnte zunächst dieser Weg für die Fraktionierung der Sulfide als gangbar erscheinen.

Endlich läßt sich drittens für die fraktionierte Fällung noch die folgende Überlegung anstellen. — In der Gleichung (16) ist (im Falle der Sulfide) die Größe c, der gelöste dissoziierte Anteil, sehr klein gegenüber y, S und R und auch noch sehr klein gegen (R—y); sie läßt sich daher auf der linken Seite der Gleichung, wo sie nur als algebraischer Summand auftritt, vernachlässigen. Auf der rechten Seite

tritt sie dagegen als Faktor auf: $k_1 \cdot c$ ist das Löslichkeitsprodukt. Man würde somit angenähert haben:

(24) $$(S-y) \cdot (R-y) = k_1 \cdot c = \text{const.}$$

Rechnet man aus dieser quadratischen Gleichung y aus, so gelangt man zu den Wurzeln.

(25) $$y = \frac{S+R}{2} \pm \sqrt{\left[\frac{S-R}{2}\right]^2 + k_1 \cdot c},$$

wo wieder, wie leicht ersichtlich, nur der negative Wert des Radikanden zu einem reellen Ergebnis führt. Aus dieser Gleichung (25) ließen sich demnach die bei der fraktionierten Fällung der Sulfide unter Anwendung wechselnder (aber natürlich bekannter) Mengen von Metallsalz (S) und Schwefelwasserstoff (R) zu erwartenden Niederschläge y vorausberechnen, wenn $k_1 . c$, das Löslichkeitsprodukt oder auch die Löslichkeit selber bekannt wäre. Es gälte also zunächst sich die Kenntnis dieser Löslichkeiten zu verschaffen.

Zur Bestimmung der Löslichkeit eines Stoffes können verschiedene Wege eingeschlagen werden. Am einfachsten ist die direkte Bestimmung d. i. durch Herstellung einer gesättigten Lösung und Analysieren derselben unter den nötigen Kautelen.[35]) Doch ist das nur bei einigermaßen leicht löslichen Körpern möglich und dieser Weg ist daher im vorliegenden Falle nicht gangbar. — Eine andere Methode, die indessen auch nur bei ziemlich leicht löslichen Stoffen durchzuführen ist, wozu gerade die meisten Sulfide nicht gehören, gründet sich auf die direkte Messung der Differenz des theoretisch zu erwartenden Niederschlages n und des tatsächlich erhaltenen y. Man hat daher für die Löslichkeit (unter Berücksichtigung der Konzentration bezw. des Volums) die Formel:

$$l = \frac{n-y}{v}$$

Mißlich ist hierbei, daß dazu ein sehr hoher Grad von

Genauigkeit der Analysen nötig ist, da bei der außerordentlichen Kleinheit der in Frage stehenden Werte schon geringe Analysenfehler das Resultat stark beeinflussen. — Endlich ist drittens die Löslichkeit bestimmbar aus der Leitfähigkeit.[36]) Auch dieses Verfahren führt indes hier nicht zum Ziele, da sich bei den minimalen Werten der Größen kein für die praktischen Messungen der entsprechenden Leitfähigkeiten genügend reines Wasser herstellen ließ, und zum anderen — und das ist wichtiger — weil die Sulfide unter Wasser der Mehrzahl nach kaum beständig genug sind; dazu kommen noch einige Komplikationen, wie z. B. die Schwierigkeit der Reindarstellung, des völligen Auswaschens etc., so daß eine Bestimmung der Löslichkeit auf diese Art ziemlich ausgeschlossen erscheint.

Von den angeführten direkten und indirekten Löslichkeitsbestimmungen erweist sich somit für den vorliegenden Zweck keine als ausführbar. Daher dürfte es natürlich auch nicht möglich sein aus der Löslichkeit der Sulfide auf die zu erwartenden Mengen y der Niederschläge zu schließen.

Dagegen ließe sich vielleicht umgekehrt, durch empirische Ermittlung der Niederschläge y — bei gegebenem R und S — unter sorgfältigster Bestimmung, die konstante Größe $k_1 . c$, das Löslichkeitsprodukt der Sulfide ermitteln. Damit wäre dann auch noch eine weitere (vierte) Möglichkeit gegeben, die Löslichkeit eines Bodenkörpers zu bestimmen, falls andere Methoden versagen: die Bestimmung aus der fraktionierten Fällung.

Zu den Versuchen über fraktionierte Fällung wurden die Salze der Schwermetalle genommen, soweit sie durch Schwefelwasserstoff aus schwachsaurer Lösung fällbar sind, wie eben dargetan in der Hoffnung, durch genaue Ausführung der Analysen die Löslichkeit der Sulfide berechnen zu können.

Die betreffenden Schwermetalle sind (nach der 2. Hauptgruppe des gewöhnlichen Analysenganges.[37])

Pb, Ag, Hg, Cu, Bi, Cd,
sowie As, Sn, Sb.

Aus praktischen Gründen wurden von vornherein ausgeschieden.

Pb wegen der allgemeinen Schwerlöslichkeit seiner Salze, die die Herstellung einer Bleisalzlösung von stärkerer Konzentration nicht gestattet, und

Bi wegen der leichten Bildung basischer Salze durch überschüssiges Wasser,

sodaß noch, in zwei Gruppen geteilt, verbleiben

I. Hg, Ag, Cu, Cd; — Sulfide unlösl. — in Schwefelamonium
II. As, Sb, Sn. — Sulfide lösl. — in Schwefelamonium

Welche Salze der einzelnen Metalle und in welcher Konzentration dieselben zur Verwendung gelangten, wurde lediglich durch Zweckmäßigkeitsgründe bestimmt, wie leichte Zugänglichkeit, Gewähr größtmöglicher Reinheit, Leichtlöslichkeit usw. So wurde die Anwendung von Nitraten durchweg vermieden, wegen der oxdierenden Eigenschaften der Salpetersäure auf Schwefelwasserstoff. Auch zeigte sich das konzentrierte Lösungen wegen Gefahr des Auskristallisierens infolge Wasserverdunstung und daraus folgender Konzentrationsänderungen wenig zweckdienlich waren. Aus letzterem Grunde wurden auch der größeren Sicherheit halber alle Lösungen der Metallsalze in Glasgefäßen von ca. 1 Liter Inhalt mit gut eingeschliffenem (aber nicht eingefettetem) Glasstöpsel aufbewahrt. — Die Präparate waren sämtlich zuvor analysiert, bezw. auf ihre Reinheit geprüft. Betr. der einzelnen Angaben siehe Tabelle VI.

Um zunächst den Nachweis zu führen, daß eine fraktionierte Fällung der Sulfide überhaupt möglich resp. daß bei einer nur teilweisen Fällung konstante Resultate erhalten werden, wurden die folgenden Versuche angestellt. Es wurden gleichzeitig nebeneinander Salzlösungen von bekanntem Gehalt an einem bestimmten Metallsalze mit der gleichen Menge H_2S-Wasser und demnach auch der gleichen Menge H_2S*) versetzt, doch so, daß eine völlige Fällung nicht erreicht wurde. Dann wurden die Niederschläge auf dem Filter gesammelt, schnell ausgewaschen (was, um etwaige weitere Fällung zu verhüten, nicht mit H_2S-haltigem Wasser geschehen durfte) und quantitativ bestimmt. — Nach den in den Tabellen VIIa und b mitgeteilten Analysen erschien der Schluß gerechtfertigt, daß derartige konstante Resultate zu erwarten ständen; doch erwiesen sich später die Resultate der Tab. VIIb leider als irreführend, insofern die daraus gefolgerte Annahme, daß sich gleichzeitig zwei Sulfide fraktioniert fällen ließen, nur durch mangelhafte Versuchsanordnung entstehen konnte.

Unsere fernere Aufgabe war es danach spezielle quantitative Versuche anzustellen; hierfür kam nun noch folgendes in Betracht.

1. Schwefelwasserstoffgas, das bequemste und einfachste Agens zur Niederschlagung von Sulfiden, ist für den vorliegenden Zweck wenig vorteilhaft.**) Abgesehen von sonstigen Unannehmlichkeiten ist es auch an sich schon sehr schwer ein Gas in genau quantitativen Mengen als Reagens zu gebrauchen. Auf jeden Fall waren aber durch genaue Bestimmung des Volums (Berücksichtigung von Temperatur und Luftdruck), Anwendung trockenen und chemisch reinen oder, was noch schwieriger, stets gleich feuchten und verunreinigten Schwefelwasserstoffgases derartige Komplikationen eingetreten, daß ein Arbeiten auf

*) vgl. jedoch Seite 36.

**) vgl. auch Seite 14 die Versuche von Hughes.

diese Weise — wenigstens für den vorliegenden Zweck und in einem damals für derartige Untersuchungen nicht genügend ausgestatteten Laboratorium — sich von vornherein verbot.

Dagegen wurde in einigen qualitativen Fällen, wo es sich um einen raschen Entscheid und dgl. handelte, gereinigtes Schwefelwasserstoffgas der Einfachheit halber und mit Erfolg verwandt.

2. Von Schwefelwasserstoffwasser gilt im wesentlichen dasselbe, wenngleich hier sich bestimmte, dem Volum nach meßbare Quantitäten leicht zur Verwendung bringen lassen. Es zeigte sich aber, daß das H_2S-Wasser von einer derartigen Inkonstanz in bezug auf seinen Gehalt an wirksamen H_2S-Gas war, daß trotz aller angewandten Vorsichtsmaßregeln, wie ausschließliche Verwendung frisch destillierten und gut ausgekochten Wassers, sowie völlig luftdichtes Verschließen, Aufbewahren im Dunkeln und in braunen Gläsern, eine wenn auch nur Tage, ja selbst Stunden vorhaltende und für den vorliegenden Zweck genügend genaue Konstanz nicht zu erzielen war. — In dem Seite 35 erwähnten Falle, wo es sich jedesmal um einen Vergleich von zwei bis höchstens drei Fällen handelte, wurde diese Unzulänglichkeit dadurch vermieden, daß die Fällung gleichzeitig mit demselben H_2S-Wasser geschah, was natürlich nur bei dieser Messung anwendbar, aber auf die Dauer nicht durchzuführen war. — Für die, in bezug auf relative Löslichkeit der Sulfide beabsichtigten Versuche wurden diese Schwierigkeiten dadurch umgangen, daß überhaupt kein Schwefelwasserstoff bei der eigentlichen Prüfung in Anwendung kam. Das geschah folgendermaßen:

Es wurde zunächst von einer bestimmten Menge eines Metallsalzes auf gewöhnlichem Wege, d. h. durch Einleiten von Schwefelwasserstoffgas, das Sulfid hergestellt und dieses sorgfältig durch längere Dekantation — was bei den vielfachen Kautelen häufig eine Arbeit von Tagen verlangte —

zwecks Entfernung von Schwefelwasserstoff und anderen Säuren ausgewaschen. Dann wurde eine Salzlösung von bekanntem Gehalt eines anderen Metalles (s. Tab. VI) aus derselben Gruppe hinzugesetzt, und zwar so, daß möglichst äquimolekulare Mengen vorhanden waren. Hierauf wurde im Erlenmeyerkölbchen, das zu diesem Zwecke mit Strichmarke versehen war, auf 200 cm^3 aufgefüllt, mit Kautschukpfropfen verschloßen und darüber noch eine, durch Gummiring luftdicht abzuschließende Gummikappe gezogen und das Ganze wieder in einem Thermostaten nach Noyes[29]) rotiert. Meist wurden so mehrere (in der Regel vier) Erlenmeyerkölbchen in völlig gleicher Weise beschickt, die dann der Reihe nach, je nachdem nach 24 Stunden, 2 bis 3 oder mehr Tagen wieder geöffnet und ihrem etwa verschiedenen Inhalt nach untersucht wurden. Die Zeit, die nötig war, bis ein Gleichgewichtszustand eintrat, war ziemlich verschieden, in den meisten Fällen genügte aber schon eine Rotationsdauer von 48 Stunden.

Die Prüfung des Kolbeninhaltes vollzog sich in der Weise, daß nach Entfernung des Kautschukverschlusses und Untersuchung auf intakt gebliebene Dichtung (trockener Gummistopfen) dem Kölbchen mit der Pipette 10 oder 20 cm^3 der über dem sich absetzenden Niederschlage stehenden klaren Flüssigkeit entnommen und analysiert wurden. Hieraus ergaben sich dann die in der Tabelle VIII angeführten Resultate. Desgleichen wurde auch, wo es nötig schien, der auf dem Filter gesammelte und ausgewaschene Niederschlag auf etwaiges Vorhandensein von zweierlei Bestandteilen untersucht.

Bei dieser gesamten Untersuchung wurde ohne Rücksicht auf etwa schon bekannte Einzelheiten ganz systematisch verfahren, so daß jedes einzelne Metall mit jedem anderen Metalle derselben Gruppe zweimal zusammenkam, das eine Mal als Sulfid, das andere Mal als Metallsalz in Lösung, z. B. bei Kupfer und Kadmium:

1. CuS mit $CdSO_4 . \frac{8}{3}$ aqu. und
2. CdS mit $CuSO_4 . 5$ aqu.

Das einzige, was sich für unseren Zweck aus diesen Resultaten ergab, war eine an Gewißheit grenzende Wahrscheinlichkeit, nach genügend langer Rotation nur mehr ein Sulfid vorzufinden, nämlich das relativ unlöslichere. Die Resultate der Tab. VII b bestätigten sich demnach, wie schon kurz angedeutet, nicht, was der dort mangelhaften Versuchsordnung (ohne Anwendung des Rotations-Thermostaten) zugeschrieben werden muß; es war also keine Aussicht vorhanden einen eigentlichen Verteilungszustand im Gleichgewicht zu erhalten. Man ersieht schon daraus, daß die Löslichkeit dieser Sulfide sich in sehr weiten Grenzen und mit gleichfalls sehr großen Abständen von einander bewegt. — Trotzdem wurden quantitative Versuche angestellt, um hierüber positive Gewißheit zu erlangen.

Vorher galt es indessen noch einen gangbaren Weg zu finden um Schwefelwasserstoff als Reagens quantitativ genau bemessen und in möglichst einfacher Weise zur Wirkung zu bringen. Zunächst lag der Gedanke nahe durch Anwendung eines chemisch reinen Alkalisulfids diese Frage in einfachster Weise zu lösen. Indessen war es nicht möglich z. B. Na_2S in reinem Zustande zu erhalten. Eine „garantiert reine“ anderweitig bezogene Probe war äußerst stark alkalisch und erregte auch schon ihrem Äußeren nach betreffs ihrer Reinheit starke Bedenken, die sich in der Folge denn auch als nur zu berechtigt erwiesen. Auch der Versuch, festes Natriumsulfid auf synthetischem Wege selbst darzustellen, woran zeitweilig gedacht worden war, erwies sich als nicht durchführbar und führte jedenfalls nicht zum Ziele. Schließlich wurde der Ausweg gewählt, durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in Natronlauge in bereits geschilderter Weise Natriumsulfhydrid

darzustellen, aus dem dann der Schwefelwasserstoff durch Salzsäure ausgetrieben wurde. Sämtliche dazu verwandten Flüssigkeiten waren ihrem Gehalt nach genau bestimmt, wie denn auch die aus der Sulfhydridlauge in Freiheit gesetzte Menge H_2S durch Titration vorher genau festgestellt wurde. Dieser Umweg erwies sich als gangbar und im folgenden sollen die Einzelheiten des Verfahrens genauer beschrieben werden. Erwähnt sei vorher noch, daß diese Art der H_2S-Entwicklung eine Anwendung der auf Seite 34 erwähnten Gruppe II: As, Sb, Sn unmöglich machte, sodaß sich die Versuche nunmehr nur auf die Gruppe I: Hg, Ag, Cu, Cd erstreckten.

Was die Herstellung kohlensäurefreier Natronlauge anlangt, so hat seinerzeit schon Th. Paul[38]) in seiner oben zitierten Abhandlung das Verfahren angegeben; es sei daher hier nur kurz das nötigste darüber erwähnt. — Eine bestimmte Menge (4 l) frisch destillierten Wassers wurde zunächst durch längeres Durchsaugen eines kohlensäurefreien Luftstromes sorgfältig von CO_2 befreit.[39]) Diese Wassermenge befand sich in einer geräumigen gebrauchten Flasche (von ca. 6 l Inhalt), in die durch ein bis auf den Boden reichendes Rohr in mäßig starkem Strome von Arsenverbindungen freier Wasserstoff hineintrat, der vorher zur Reinigung der Reihe nach durch acht Waschflaschen gegangen war, die paarweise mit $HgCl_2$, $AgNO_3$, $KMnO_4$ und destilliertem Wasser beschickt waren. Er trat dann durch eine zweite, im Lichten etwa 1,5 cm weite senkrechte Röhre wieder aus, die kurz unter dem Verschlußkorken endete; oberhalb desselben wurde der Verschluß durch einen umgekehrt aufgestülpten Reagenszylinder bewirkt. — Durch diese weite Röhre wurde die für die vorhandene Wassermenge berechnete Menge metallischen Natriums eingetragen, das vorher in etwa bohnengroße Stücke zerschnitten und sehr sorgfältig von Krusten und etwa anhaftendem Petroleum (durch mehrmalige Benzol-

waschungen befreit worden war. Bei dieser Arbeit waren im ganzen 92 g Natrium einzutragen, was nur mit besonderer Vorsicht und unter steter sorgfältiger Kühlung des benutzten Glasgefäßes gelang und beiläufig einen ganzen Tag in Anspruch nahm.[40]) In diese Natronlauge wurde dann unverzüglich 48 Stunden hindurch in ziemlich lebhaftem, kleinbasigem Strome reines H_2S-Gas und zwar unter Druck eingeleitet. — Nachdem damit eine Sättigung anzunehmen war, wurde diese Schwefelnatronlauge sofort in kleinere, eigens zu diesem Zwecke angefertigte und ausgedämpfte[41]) Fläschchen von je 100 cm^3 Inhalt und derselben Form abgefüllt, wie sie auch bei der Untersuchung über das Zinkgleichgewicht verwandt worden waren. Diese Art der Aufbewahrung — und zwar im Dunklen — bewährte sich so gut, daß nach mehrwöchiger Pause die „Röhrenhalsfläschchen“ auch nicht die geringste Trübung ihres Inhaltes durch etwa ausgeschiedenen Schwefel oder dgl. erkennen ließen. Der Inhalt sämtlicher in Gebrauch genommener Flaschen (28 von 40) zeigte über den Zeitraum von nahezu einem Jahre in seinem Gehalte an wirksamen Schwefelwasserstoff nur geringe Differenzen; dagegen war die Alkalität wechselnd und nahm mit der Zeit mehr und mehr ab (im Anfang schneller, zuletzt nur langsam und sehr wenig), ein Umstand der in der Löslichkeit des leichtschmelzbaren Glases im Alkali seine Erklärung findet, wie denn auch manchmal die Aufbewahrungsgefäße trotz der vorhergegangenen Äusdämpfung eine leichte Ätzung ihrer Wandflächen erkennen ließen. Um ganz sicher zu gehen, wurde jede einzelne Flasche noch einmal genau auf den H_2S-Gehalt geprüft und dann erst verwandt. Auf ein nochmaliges Zuschmelzen und Aufheben wurde ferner verzichtet, ein etwa verbliebener Rest nicht mehr benutzt. — Die Prüfung auf Schwefelwasserstoff geschah durch Titration mit Jod und Thiosulfat (Indikator: Stärke); die Alkalität wurde mit $\frac{n}{10}$ Salzsäure festgestellt (Indikator:

Methylorange). Dieselbe Salzsäure wurde auch zugesetzt zur H_2S-Entwicklung entsprechend der Formel:

$$NaSH + H\,Cl = H_2S + NaCl.$$

Das sich hierbei bildende Chlornatrium ist, wie dies in der theoretischen Einleitung zum ersten Teil als Bedingung aufgestellt wurde, wegen seiner großen Löslichkeit und starken elektrolytischen Dissoziation vollkommen ohne Belang. Auch in den Fällen, wo Silbersalz zur Anwendung gelangte, wo also durch das vorhandene Kochsalz eine Bildung von Chlorsilber bewirkt wurde, ergaben sich keine Komplikationen; denn einerseits setzt sich Chlorsilber bei Vorhandensein von Schwefelwasserstoff quantitativ zu Schwefelsilber um, anderseits ließ sich seine Menge, da die zugesetzte Menge der Chlorionen genau bekannt war, leicht berechnen und event. in Abzug bringen.

Aus Vorstehendem ergibt sich, daß man es völlig in der Hand hatte, durch Hinzufügen einer gemessenen Anzahl Kubikzentimeter Na SH-Lösung und der dazu gehörigen Menge $\frac{n}{10}$ H Cl zu der Lösung zweier Metallsalze, eine ganz bestimmte vorher berechnete Menge Schwefelwasserstoff zur Wirkung gelangen zu lassen. Der sich entwickelnde H_2S wird wohl kaum in Freiheit gesetzt, sondern schon in statu nascendi gebunden. Zur größeren Sicherheit wurde immer erst die Salzsäure, dann die betreffenden Metallsalzlösungen und zuletzt die Lauge hinzugesetzt. Hierauf wurde sofort zugeschmolzen, es kamen hierbei nämlich nicht mehr mit Kautschuk zu verschließende Erlenmeyerkölbchen, sondern gleichfalls die vorhin erwähnten und sich sehr bewährenden „Röhrenhalsfläschchen“ zur Anwendung. Die Probenahme vollzog sich genau wie bei den vorigen Versuchen (s. S. 23); es mußte auch hier wieder vom Hals der Fläschchen ein Stückchen abgesprengt werden.

Wieviel Schwefelwasserstoff im einzelnen Fall zur

Wirkung gebracht wurde, ergibt sich aus den Tabellen; es geschah das in der Weise, daß von der zur völligen Fällung nötigen, theoretisch berechneten Menge, die mit der wirklich nötigen nicht notwendig übereinzustimmen braucht, in steigender Anzahl z. B. $^1/_5$—$^4/_5$ oder $^5/_5$ hinzugefügt wurden. Auch hier wurden die Fläschchen immer paarweise in ganz gleicher Weise beschickt, um stets eine Kontrolle zur Hand zu haben, was sich zuweilen (bei Bruch etc.) als vorteilhaft erwies. Die Rotation im Thermostaten (bei 18°) war nicht solange erforderlich wie bei den vorhergehenden Versuchen: im Mittel dauerte sie nur 24 Stunden.

Zuerst zeigten die einzelnen Analysen eine nur mangelhafte Übereinstimmung und trotz sorgfältiger und peinlichster Ausführung ließ sich eine erhebliche Differenz zweier Parallelanalysen manchmal nicht beseitigen (einmal bis 4%), die noch dazu keine Konstanz zeigte, sondern beträchtlich schwankte. Ich mußte den Mangel schließlich der Methode zuschreiben und war anfänglich geneigt zu glauben, daß vor dem Zuschmelzen der Fläschchen, was doch immerhin nicht momentan erfolgen konnte, eine merkbare Menge H_2S-Gas sich verflüchtige. Eine nähere Untersuchung zeigte jedoch, daß dies nicht der Fall war, der eigentliche Fehler war an anderer Stelle zu suchen und war doppelter Art: einmal war im Anfang, wie schon angedeutet, die Rotation viel zu lang; das gebildete Sulfid setzte sich unter Wasser mit Hilfe des mit eingeschlossenen Luftsauerstoffs teilweise zu Sulfat um, ein Vorgang, der durch die verhältnismäßig intensive, ein kräftiges Durcheinanderschütteln bewirkende Rotation nur begünstigt wurde. — Zum anderen aber war die zugesetzte Menge Salzsäure z. T. zu groß. Die aus dem Salz frei werdende Säure muß in Rücksicht gezogen werden, da sonst die Lösung stark sauer reagiert, was für die meisten Fälle (besonders Cd!) nicht ohne Ein-

fluß auf die Resultate blieb. Diesem Übelstande konnte indes durch eine entsprechende Verminderung des Säurezusatzes leicht abgeholfen werden. Danach zeigten die Resultate eine bessere, ja z. T. gute Übereinstimmung, wenngleich immer noch hie und da verhältnismäßig beträchtliche Schwankungen auftraten. Doch werden sich diese kaum völlig vermeiden lassen, da die Methode leider eine ganze Reihe von Fehlerquellen bietet. Vielleicht sind auch hieran teilweise Temperaturunterschiede schuld,[42]) obgleich sich die Differenzen doch während der Rotation bei konstanter Temperatur ausgleichen müßten.

Von den im Laufe vorliegender Untersuchungen angestellten über 200 quantitativen Analysen sind daher im folgenden (wohl mit Recht) nur die bestübereinstimmenden in Rechnung gezogen. Die endgültigen, umgerechneten Resultate befinden sich in Tabelle IX.

Wir haben die Menge des Fällungsmittels R (= H_2S) bei konstant gehaltener Menge der Salzlösung verschiedene Werte annehmen lassen. Rechnen wir die erhaltenen Zahlen, wie es in der Tabelle geschehen ist, behufs besserer Vergleichbarkeit und Übersichtlichkeit auf Grammmolekeln um, so zeigt sich die einfache Beziehung: bei doppelter Menge Fällungsmittel fällt auch sehr nahe die doppelte Menge Niederschlag aus; die geringen Differenzen sind wohl auf Analysenfehler zurückzuführen, aus ihnen ist jedenfalls nichts sicheres zu schließen. Das äquimolekulare Verhältnis von R zu y könnte nicht auftreten, wenn die betr. Sulfide von einer analytisch irgend meßbaren Löslichkeit wären. Denn in diesem Falle müßte y entsprechend Gleichung (17) eine Funktion von S, R und dem Löslichkeitsprodukt, nicht aber R proportional sein.

Aus Tabelle IX geht somit hervor, daß bei Fällung eines Metallsalzes mit einer unzureichenden

Menge Schwefelwasserstoff dieser innerhalb der Fehlergrenzen völlig zur Fällung verbraucht wird. Es muß daher der Löslichkeitsgrad der betr. Sulfide weit innerhalb unserer Analysenfehler liegen, was seine Ermittelung auf diese Art ausschließt.[48])

Aus der Tabelle VIII ergibt sich indessen die relative Löslichkeit der Sulfide zu

$$HgS < Ag_2S < CuS < CdS$$

(mit dem am schwersten löslichen angefangen). Jedes Sulfid in obiger Reihe setzt sich mit jedem löslichen Salze eines links von ihm stehenden Metalles quantitativ um derart, daß es sich selbst in das betr. Salz umwandelt, während das links stehende Metall die Verbindung als unlösliches Sulfid (bew. beim Quecksilber als Doppelsalz) eingeht. Daher müssen die Löslichkeiten dieser Sulfide, wenn auch an sich sehr gering, doch auch sehr verschieden von einander sein, wie das schon S. 38 ausgesprochen wurde.

Zur Bestätigung dieser Folgerung wurden nun noch quantitative Versuche zur fraktionierten Fällung zweier Metallsalze angestellt. Hierbei war die Praxis genau dieselbe wie bei den Versuchen mit einem Salze. Es wurden 25 (bezw. 50) cm^3 der beiden 20 litrigen Lösungen genommen (Ag = 40 litrig) und wie früher mit der entsprechenden Menge HCl und NaSH versetzt; auch hier wurde der Inhalt der Röhrenhalsfläschchen immer durch destilliertes Wasser auf 125 cm^3 gebracht, was durch eine Strichmarke am Fläschchen erkennbar war. Die Resultate finden sich in der Tabelle X. Aus dieser Tabelle ergibt sich, daß immer erst das eine Sulfid vollständig ausfiel, ehe sich ein Niederschlag des andern zu bilden anfing. Meßbare Gleichgewichte zwischen zwei verschiedenen Metallsalzen und ihren Sulfiden konnten

also nicht beobachtet werden. Dies entspricht der Tatsache, daß die Löslichkeiten der betr. Sulfide trotz sehr geringer absoluter Werte weit von einander abstehen.

Zusammenfassung der Ergebnisse.

I.

1. Die elektrolytische Dissoziationskonstante des H_2S wurde zu ermitteln versucht.

2. Die Hydrolyse verdünnter Lösungen von NaSH wird durch Einleiten von H_2S zurückgedrängt.

3. Gemenge von NaSH- und NaOH-Lösungen besitzen eine Leitfähigkeit, die sich aus derjenigen der einzelnen Lösungen additiv zusammensetzt; die beiden Verbindungen bleiben also nahezu unverändert nebeneinander bestehen.

4. Die Fällung von Zinksalzen starker Säuren mit H_2S geht nur bis zu einem Gleichgewichtszustand vor sich; ebenso die Umsetzung von ZnS mit starken Säuren. Jedoch sind die beiden Gleichgewichte nicht identisch und die Einzelergebnisse zeigen starke Schwankungen. Die von der Theorie geforderte Konstanz des Ausdrucks:

$$\frac{C_{Zn^{\cdot\cdot}} \cdot C_{H_2S}}{C^2_{H^{\cdot}}}$$

ist bei einzelnen Versuchsreihen annähernd erfüllt. Als Grund für die Abweichungen ist die Inkonstanz des Bodenkörpers ZnS anzunehmen; dementsprechend verhielten sich verschieden hergestellte Zinksulfide verschieden.

II.

5. Bei der Fällung eines Metallsalzes mit unzureichenden Mengen H_2S (durch Zugabe dosierter Mengen von reiner NaSH-Lösung und $\frac{n}{10}$ HCl) wurde der H_2S innerhalb der analytischen Fehlergrenzen völlig zur Fällung

verbraucht. Die Sulfide der benützten Metalle — Ag, Cu, Cd — können also keine analytisch meßbare Löslichkeit besitzen. Daher erscheint auch die theoretisch mögliche Methode ihrer Löslichkeitsbestimmung durch fraktionierte Fällung, die hier dargetan wurde, nicht ausführbar.

6. Bei der fraktionierten Fällung zweier Metallsalze mit unzureichenden Mengen H_2S wurde entweder nur ein Metallsulfid gefällt, oder wenn die H_2S-Menge ausreichte, erst nach praktisch vollständiger Fällung eines Metallsulfides noch ein Teil des zweiten, ein Beweis dafür, daß die Löslichkeiten der betr. Sulfide trotz ihres geringen absoluten Wertes relativ sehr große Abstände zeigen. Die Reihenfolge der Löslichkeiten, vom schwerlöslichen angefangen, ergibt sich wie folgt:

$$HgS < Ag_2S < CuS < CdS.$$

7. In derselben Reihenfolge: Hg—Ag—Cu—Cd findet zwischen den löslichen Salzen eines Metalles mit jedem Sulfide eines der folgenden Metalle beim Schütteln völlige Umsetzung statt.

Tabelle Ia. Zu Seite 17.

Leitfähigkeit $\varkappa_v$ der NaSH-Lauge bei dem Volum v

v (ein Mol in Litern)	$\varkappa_v$ (in reziproken Ohm pro cm-Würfel) vor dem Einleiten von H_2S	$\varkappa_v$ (in reziproken Ohm pro cm-Würfel) nach dem Einleiten von H_2S
8,43	89,12	86,42
16,86	92,77	89,94

Temperatur (wie bei allen Messungen hier) 18° C.

Tabelle Ib. Zu Seite 17.

Berechnung von Λ_v für NaSH und v = 10000 Liter : 105,3.

Leitfähigkeit von NaSH-Lauge mit freiem H_2S		Berechnung des Anstiegs von Λ_v (bei Na·) für das Intervall von v = 400 bis 10000 Liter.*)			
		NaCl		**$NaNO_3$**	
v (= Liter)	Λ_v	v (= Liter)	Λ_v	v (= Liter)	Λ_v
28,27	93,15	200	104,8	200	98,9
		$\triangle = 1{,}9$		$\triangle = 1{,}8$	
59,05	96,20	500	106,7	500	100,7
178,6	99,70	1000	107,8	1000	101,8
398,4	101,8	10000	109,7	10000	103,7
Nach 5′ langem Einleiten von H_2S	101,6	400 (interpoliert)	106,0	400 (interpoliert)	100,1
Berechneter Anstieg	+ 3,7	Berechneter Anstieg:	+ 3,7		+ 3,6
Somit ergibt sich für v = 10000 Liter	105,3				

*) Die angeführten experimentellen Daten (für NaCl und $NaNO_3$) nach: Kohlrausch & Holborn, Leitvermögen der Elektrolyte (vgl. Literaturangaben Nr. 26, S. X).

Tabelle Ib. (Fortsetzung.) Zu Seite 17.

Ermittlung der Größe Λ_∞ (= „Wanderungsgeschwindigkeit") von SH' in der Formel (11) Seite 16.

Demnach ist bei 10000 Liter:

Λ_v für NaSH	= 105,3 (s. vorige Seite)
Λ_v für Na^+	= 43,8
Λ_v für SH'	= 61,5
Zunahme aller Ionen für das Intervall v = 10000 Liter bis v = ∞	= 0,6
Λ_∞ von SH' (bei v = ∞)	62,1

Tabelle II. Zu Seite 18.

Berechnung der Affinitätskonstante k_{H_2S} des Schwefelwasserstoffes nach Formel (11): $k_{H_2S} = \frac{\Lambda_\infty^2}{\Lambda_\infty (\Lambda_\infty - \Lambda_v) \cdot v}$

(Λ_∞ von H_2S = 380,1; s. S. 16).

Versuchs-Nummer	Molekulare Konzentration v (in Litern)	Λ_v	$k_{H_2S} \cdot 10^{-7}$
1	15,5	0,433	0,83
6	22,5	0,663	1,35
5	23,6	0,698	1,43
3	30,3	0,725	1,21
2	31,3	0,635	0,89
7	34,4	0,698	0,98
8	99,9	1,23	1,05
			Mittel: 1,1

Tabelle IIIa.

Zinksalz und Schwefelwasserstoff: $ZnSO_4 + H_2S$.

Versuchs-Nummer	Art des Versuchs	1 Liter enthält nachher an:						
		H_2SO_4		Zn		H_2S		„freier" Säure:
		Gramm	Millimol	Gramm	Millimol	Gramm	Millimol	Millimol
3	In eine 2 litr. Lösung von $ZnSO_4$ unter Schütteln 2 Stunden H_2S eingeleitet	47,28	0,4821	1,212	0,01867	0,4454	0,01307	0,4634
4	Wie beim vorigen Versuch, Einleiten aber nur $1^1/_2$ Std. lang .	46,79	0,4772	4,284	0,06552	0,1934	0,00568	0,4117
7	In eine 1 litr. Lösung unter Schütteln $6^1/_2$ Std. eingeleitet; dann unter H_2S-Druck noch 4 Tage hindurch gestanden	92,48	0,9430	0,7580	0,01159	1,922	0,05640	0,9314
10	In eine 4 litr. Lösung mit Zusatz von $\frac{n}{2}$ H_2SO_4 unter Schütteln H_2S-Gas eingeleitet	48,29	0,4923	4,275	0,06538	0,3204	0,00940	0,4269
11	Wie beim vorigen Versuch, aber statt $\frac{n}{2}$, Zusatz von $\frac{n}{1}$ H_2SO_4	72,69	0,7410	7,136	0,1117	0,8784	0,02578	0,6293

Tabelle III[b].

Zu Seite 23.

Zinksalz und Schwefelwasserstoff: $ZnCl_2 + H_2S$.

Versuchs-Nummer	Art des Versuchs	1 Liter enthält nachher an: HCl Gramm	HCl Millimol	Zn Gramm	Zn Millimol	H_2S Gramm	H_2S Millimol	„freier" Säure Millimol
3	In eine 2 litr. Lösung von $ZnCl_2$ 1 Std. H_2S-Gas unter Schütteln eingeleitet	35,44	0,9719	17,31	0,2648	0,1535	0,00452	0,4422
4	Wie beim vorigen Versuch, aber $2^1/_2$ Std. eingeleitet	35,54	0,9749	6,001	0,09179	0,5588	0,01644	0,7913
5	Wie beim Versuch 3, aber 15 Std. (z. T. unter Schütteln) eingeleitet, dann noch unter dem Druck des Kippschen H_2S-Apparates 4 Tage stehen gelassen	35,76	0,9807	11,32	0,1732	0,3494	0,01025	0,6342
7	Wie bei 3, aber 1 litr. Lösung; nachher noch 7 Std. unter Druck (wie bei 5) und bei 0° stehen gelassen	67,80	1,859	13,98	0,2138	1,282	0,03762	1,432
8	In eine 1 litr. Lösung längere Zeit unter Schütteln eingeleitet . .	67,24	1,844	13,98	0,2139	1,299	0,03810	1,416

Tabelle IV[a].

Zu S. 23.

Zinksulfid*) und Säure: $ZnS + H_2SO_4$.

Versuchs-Nummer	Art des Versuchs		1 Liter enthält nachher an:						
			H_2SO_4		Zn		H_2S		„freier" Säure:
			Gramm	Millimol	Gramm	Millimol	Gramm	Millimol	Millimol
13	$ZnS_{(I)}$*)	$\frac{n}{2}$ H_2SO_4	24,78	0,2527	0,5553	0,00849	0,2419	0,00710	0,2442
14		$\frac{n}{1}$ „	50,23	0,5121	0,1163	0,00178	0,4336	0,01272	0,5104
15		$\frac{3}{2}$n „	74,08	0,7553	1,789	0,02737	0,6297	0,01848	0,7279
16		$\frac{2}{1}$ „	98,22	1,002	2,009	0,03074	0,7832	0,02298	0,971
17		$\frac{5}{2}$ „	123,1	1,255	2,358	0,03606	0,9426	0,02768	1,219
18		$\frac{3}{1}$ „	147,6	1,505	2,560	0,03916	1,12	0,0329	1,465
19		$\frac{7}{2}$ „	173,2	1,765	2,851	0,04361	1,284	0,03768	1,722
20		$\frac{4}{1}$ „	200,0	2,039	3,340	0,05109	1,360	0,03992	1,988
21		$\frac{5}{1}$ „	247,9	2,527	4,208	0,06437	1,659	0,04868	2,463
22		$\frac{6}{1}$ „	296,2	3,020	4,548	0,06956	1,942	0,05698	2,951

*) $ZnS_{(I)}$ dargestellt aus Sulfat in der Kälte, $ZnS_{(II)}$ aus Chlorid, $ZnS_{(III)}$ aus Azetat, $ZnS_{(IV)}$ aus Sulfat in der Hitze.

Tabelle IV^b.

Zu S. 23.

Zinksulfid *) und Säure: ZnS + HCl.

Versuchs-Nummer	Art des Versuchs	1 Liter enthält nachher an: HCl Gramm	HCl Millimol	Zn Gramm	Zn Millimol	H_2S Gramm	H_2S Millimol	„freier" Säure: Millimol
6	$ZnS_{(II)}$ + $\frac{n}{2}$ HCl	18,36	0,5035	1,362	0,02083	0,4678	0,01377	0,4617
9	$ZnS_{(II)}$ + $\frac{n}{2}$ „	18,08	0,4959	1,170	0,01793	0,4920	0,01437	0,460
10	$ZnS_{(II)}$ + $\frac{n}{1}$ „	36,02	0,9879	2,499	0,03822	1,0667	0,03130	0.9114
19	$ZnS_{(III)}$ + $\frac{n}{2}$ „	18,75	0,5142	1,16	0,0177	0,4370	0,01282	0,4787
20	$ZnS_{(III)}$ + $\frac{n}{2}$ „	18,69	0,5125	1,16	0,0178	0,4274	0,01254	0,4769
21	$ZnS_{(IV)}$ + $\frac{n}{2}$ „	18,69	0,5125	0,9387	0,01436	0,3133	0,00919	0,4838
22	$ZnS_{(IV)}$ + $\frac{2}{1}^n$ „	72,99	2,002	5,60	0,0856	2,532	0,07426	1,831
23	$ZnS_{(IV)}$ + $\frac{n}{2}$ „	18,45	0,5072	0,6875	0,01052	0,3237	0,00950	0,4862
24	$ZnS_{(IV)}$ + $\frac{n}{2}$ „	17,94	0,4920	0,6346	0,00971	0,2537	0,00937	0,4726

*) $ZnS_{(I)}$ dargestellt aus Sulfat in der Kälte, $ZnS_{(II)}$ aus Chlorid, $ZnS_{(III)}$ aus Azetat, $ZnS_{(IV)}$ aus Sulfat in der Hitze.

Tabelle V.

Zu S. 25.

Berechnung des Ausdrucks: $\frac{C_{Zn^{..}} \cdot C_{H_2S}}{C^2_{H^{\cdot}}} = k$

Versuchs-Nummer	$C_{Zn^{..}}$	C_{H_2S}	$C_{H^{\cdot}}$	$k \cdot 10^{-5}$
13	0,0085	0,0071	0,244	101
14	0,0018	0,0127	0,510	88
15	0,0274	0,0185	0,728	96
16	0,0307	0,0230	0,971	75
17	0,0361	0,0277	1,219	67
18	0,0392	0,0329	1,465	60
19	0,0436	0,0377	1,722	56
20	0,0511	0,0399	1,988	52
21	0,0644	0,0487	2,463	52
22	0,0696	0,0570	2,951	46

Tabelle VI.

Zu Seite 34.

Beschaffenheit und Konzentrationen der gebrauchten Metallsalzlösungen.

Metall	Metallsalz in Lösung	Konzentration	In 1 Liter war gelöst an Salz	10 cm³ der Lösung enthalten also an Metall: Gramm bzw. Millimol
1. **Hg** Molekulargew. 200,4	Quecksilberchlorid ($HgCl_2$) von C. Merck; Präparat war einmal umkristallisiert	20litrig*)	13,56 g	0,1002 g = 1/2 Millimol
2. **Cu** M.-G.: 63,44	Kupfersulfat ($CuSO_4 \cdot 5$ aq) Handelsware, wurde mehrere Male umkristallisiert und gelangte in ganz feinen Kriställchen zur Verwendung	do.	12,49 g	0,0317 g = 1/2 „
3. **Cd** M.-G.: 111,8	Kadmiumsulfat ($3\,CdSO_4 \cdot 8$ aq) Handelsware, behandelt wie das vorige. Wurde vor der Verwendung noch auf seinen Wassergehalt analysiert.	do.	12,81 g	0,0560 g = 1/2 „
4. **Ag** M.-G.: 107,94	Silbersulfat (Ag_2SO_4) zeigte sich bei der Analyse völlig rein, mußte aber beim Auflösen sorgfältig vor Reduktion geschützt werden. Die — auch bei den anderen Lösungen — zur genauen Titerbestimmung erforderliche Analyse erfolgte hier titimetrisch (nach Volhard)	80litrig	1,95 g	0,0135 g = 1/8 „

*) d. h. in 20 (bezw. 80) Liter war ein Mol des betreffenden Metalles gelöst.

Tabelle VIIa. Zu Seite 35.

Fraktionierte Fällung eines Metallsalzes (Vorversuche).

Angewandte Substanz und Menge derselben	Gefundene Mengen von	Gefundene Mengen von	Prozente des Gesamtgehaltes
	HgS:	**Hg:**	**an Hg:**
Quecksilberchlorid ($HgCl_2$, 20litrig)	0,0690 g 0,0681 „	0,0595 g 0,0587 „	29,7 29,3
20 cm^3 = 0,2004 g Hg	0,0515 g 0,0510 „	0,0444 g 0,0440 „	22,2 21,5
	Cu_2S:	**Cu:**	**an Cu**
Kupfersulfat ($CuSO_4 \cdot aq$, 20litrig)	0,0199 g 0,0196 „	0,0159 g 0,0157 „	25,1 24,7
20 cm^3 = 0,0634 g Cu	0,0159 g 0,0158 „	0,0127 g 0,0126 „	20,0 19,9
	ZnO:	**Zn:**	**an Zn:**
Zinksulfat ($ZnSO_4 \cdot 7\,aq$, 20litrig	0,0184 g 0,0181 „	0,0148 g 0,0145 „	22,6 22,1
20 cm^3 = 0,0654 g Zn	0,0154 g 0,0153 „	0,0124 g 0,0123 „	18,9 18,8

Die Klammern bezeichnen stets die Parallelanalysen.

Tabelle VII[b]. Zu Seite 35.

Fraktionierte Fällung zweier Metallsalze. Kupfer und Quecksilber. (Vorversuche.)

Angewandte Lösungen und Menge derselben	Gefundene Mengen an beiden Substanzen				Prozente des Gesamtgehaltes	
	HgS	**Cu_2S**	**Hg**	**Cu**	**Hg**	**Cu**
Quecksilberchlorid ($HgCl_2$) und Kupfersulfat ($CuSO_4$. 7 aq) (beide in 20 litr. Lösung)	0,0689 g		0.0595 g		29,7	
		0,0234 g		0,0187 g		29,5
je 20 cm_2 = je 1 Millimol:	0,0671 g		0,0579 g		28,9	
0,2004 g Hg / 0,0634 g Cn		0,0233 g		0,0186 g		29,3
Wie oben	0,0515 g		0,0444 g		22,2	
		0,0176 g		0,0140 g		22,1
	0.0511 g		0,0440 g		21,5	
		0,0172 g		0,0137 g		21,6

Die Klammern verbinden die einzelnen Parallelanalysen.

Tabelle VIII. Zu Seite 37.

Gleichgewichtszustand zwischen Metallsalzen und Sulfiden.

Angewandte Lösung	Angewandte Sulfide: HgS	CuS	Ag_2S	CdS
Quecksilberchlorid ($HgCl_2$, 20 litr.)		Es findet Umsetzung*) statt	Es findet Umsetzung*) statt	Es findet Umsetzung*) statt
Kupfersulfat ($CuSO_4.5aq$, 20 litr.)	Es findet keine Umsetzung statt		Es findet keine Umsetzung statt	Es findet Umsetzung statt
Silbersulfat (Ag_2SO_4, 80 litr.)	Es findet keine Umsetzung statt	Es findet Umsetzung statt		Es findet Umsetzung statt
Kadmiumsulfat (3 $CdSO_4.8aq$, 20 litr.)	Es findet keine Umsetzung statt	Es findet keine Umsetzung statt	Es findet keine Umsetzung statt	

*) In diesen Fällen, wo sich Quecksilbersalz umsetzte, bildete sich nicht das entsprechende Sulfid (HgS), sondern ein gelblichweißer Niederschlag, der in allen drei Fällen nahezu von gleichem Aussehen und gleicher Beschaffenheit war; im zweiten Falle (mit Ag_2S) wurde er analysiert und seine Zusammensetzung der Formel $Hg_3S_2Cl_2$ entsprechend gefunden, was zu erwarten stand. Vgl. Literaturangaben Nr. 37 S. X (Medicus, Kurze Anleitung zur qualitativen Analyse, S. 25). — Somit dürfte in den beiden anderen Fällen der Niederschlag ähnlich zusammengesetzt gewesen sein; jedenfalls aber schloß diese Komplikation des Quecksilber von den ferneren Versuchen als ungeeignet aus.

Tabelle IX.

Zu Seite 43.

Fraktionierte Fällung eines Metallsalzes (Hauptversuche).

H_2S-Zusatz:		Im Niederschlag finden sich vor:				Verhältniszahl: $\frac{\text{Millimol Ndschlg.}}{\text{Millimol } H_2S}$	
		I. Reihe		II. Reihe			
Gramm	Millimol	Gramm	Millimol	Gramm	Millimol	I. Reihe	II. Reihe
1. Silbersulfat (angewandte Menge: 100 cm³ = 1,25 Millimol / 0,1350 Gramm)							
		Ag		Ag			
0,0426	0,125	0,0269	0,249	0,0268	0,248	0,997	0,993
		0,0272	0,252	0,0266	0,246	1,008	0,986
0,0852	0,25	0,0539	0,499	0,0535	0,496	0,999	0,995
		0,0537	0,497	0,0536	0,497	0,995	0,995
0,1278	0,375	0,0800	0,741	0,0797	0,738	0,985	0,983
		0,0801	0,742	0,0798	0,739	0,986	0,984
0,1704	0,5	0,1075	0,996	0,1074	0,995	0,996	0,995
		0,1075	0,996	0,1073	0,994	0,996	0,994
0,2130	0,625	0,1343	1,244	0,1340	1,242	0,995	0,993
		0,1341	1,242	0,1342	1,243	0,993	0,995
2. Kupfersulfat (angewandte Menge: 50 cm³ = 2,5 Millimol / 0,1586 Gramm)							
		Cu		Cu			
0,1704	0,5	0,0318	0,501	0,0315	0,496	1,003	0,993
		0,0319	0,503	0,0314	0,495	1,006	0,990

0,3408	1,0	0,0634	0,999	0,0630	0,993	0,999	0,993
		0,0634	0,999	0,0632	0,996	0,999	0,996
0,5112	1,5	0,0953	1,502	0,0950	1,498	1,002	0,998
		0,0954	1,504	0,0951	1,499	1,003	0,999
0,6816	2,0	0,1268	1,999	0,1268	1,998	0,999	0,999
		0,1267	1,997	0,1265	1,994	0,999	0,997
0,8520	2,5	0,1583	2,495	0,1581	2,492	0,998	0,997
		0,1582	2,494	0,1582	2,494	0,997	0,998

3. Kadmiumsulfat (angewandte Menge: 50 cm³ = $\frac{2{,}5 \text{ Millimol}}{0{,}2800 \text{ Gramm}}$)

			Cd			Cd			
0,1704	0,5	0,0565		0,505	0,0559		0,500	1,011	1,000
		0,0560		0,501	0,0555		0,496	1,002	0,997
0,3408	1,0	0,1124		1,005	0,1119		1,001	1,005	1,001
		0,1120		1,002	0,1111		0,994	1,002	0,994
0,5112	1,5	0,1680		1,503	0,1671		1,494	1,002	0,996
		0,1687		1,509	0,1676		1,499	1,006	0,999
0,6816	2,0	0,2242		2,005	0,2240		2,003	1,003	1,002
		0,2239		2,002	0,2236		2,000	1,001	1,000
0,8520	2,5	0,2796		2,501	0,2798		2,502	1,000	1,001
		0,2797		2,501	0,2796		2,501	1,001	1,000

Die Klammern verbinden Parallelanalysen.

Tabelle X. Zu Seite 44.

Fraktionierte Fällung zweier Metallsalze (Hauptversuche).

H_2S-Zusatz		Im Niederschlag finden sich vor:			
Gramm	Millimol	Gramm	Millimol	Gramm	Millimol
		1. Silbersulfat und Kupfersulfat.			
		(100 cm³ = 1,25 Millimol = 0,135 g Ag; 25 cm³ = 1,25 Millimol = 0,0792 g Cu)			
		Ag		Cu	
0,0852	0,25	0,0535	0,496	—	—
		0,0533	0,494	—	—
0,1704	0,5	0,1074	0,995	—	—
		0,1070	0,991	—	—
0,2556	0,75	0,1340	1,241	0,0071	0,112
		0,1341	1,242	0,0068	0,107
0,2982	0,875	0,1340	1,241	0,0156	0,246
		0,1343	1,244	0,0147	0,232
0,3408	1,0	0,1338	1,240	0,0240	0,378
		0,1340	1,241	0,0237	0,374
0,3834	1,125	0,1339	1,241	0,0314	0,495
		0,1342	1,243	0,0310	0,489
0,4686	1,375	0,1344	1,245	0,0470	0,741
		0,1345	1,246	0,0467	0,736
0,5583	1,625	0,1345	1,246	0,0633	0,998
		0,1348	1,249	0,0628	0,990
0,6390	1,875	0,1345	1,246	0,0787	1,241
		0,1339	1,241	0,0790	1,245

Die Klammern verbinden Parallelanalysen.

Tabelle X. (Fortsetzung.) Zu Seite 44.

Fraktionierte Fällung zweier Metallsalze (Hauptversuche).

H_2S-Zusatz		Im Niederschlag finden sich vor:			
Gramm	Millimol	Gramm	Millimol	Gramm	Millimol
2. Silbersulfat und Kadmiumsulfat.					
(100 cm³ = 1,25 Millimol = 0,135 g Ag; 25 cm³ = 1,25 Millomol = 0,1400 g Cd).					
		Ag.		Cd	
0,0852	0,25	0,0537	0,498	—	—
		0,0534	0,495	—	—
0,1704	0,5	0,1073	0,994	—	—
		0,1075	0,996	—	—
0,2556	0,75	0,1334	1,236	0,0115	0,103
		0,1340	1,242	0,0105	0,094
0,2981	0,875	0,1340	1,242	0,0275	0,246
		0,1343	1,244	0,0268	0,240
0,3408	1,0	0,1341	1,242	0,0410	0,367
		0,1345	1,246	0,0410	0,367
0,4686	1,375	0,1342	1,243	0,0842	0,753
		0,1347	1,248	0,0837	0,749
0,5964	1,75	0,1348	1,249	0,1248	1,116
		0,1345	1,246	0,1256	1,123

Die Klammern verbinden Parallelanalysen.

Tabelle X. (Fortsetzung.) Zu Seite 44.

Fraktionierte Fällung zweier Metallsalze (Hauptversuche).

H_2S-Zusatz:		Im Niederschlag finden sich vor:			
Gramm	Millimol	Gramm	Millimol	Gramm	Millimol
3. Kupfersulfat und Kadmiumsulfat.					
(25 cm³ = 1,25 Millimol = 0,0792 g Cu; 25 cm³ = 1,25 Millimol = 0,1400 g Cd).					
		Cu		Cd	
0,1704	0,5	0,0322	0,508	—	—
		0,0317	0,500	—	—
0,3408	1,0	0,0635	1,001	—	—
		0,0628	0,990	—	—
0,5112	1,5	0,0790	1,245	0,0278	0,249
		0,0788	1,242	0,0276	0,247
0,6816	2,0	0,0788	1,242	0,0838	0,749
		0,0789	1,244	0,0835	0,747
0,8520	2,5	0,0791	1,248	0,1396	1,249
		0,0789	1,247	0,1398	1,255

Die Klammern verbinden Parallelanalysen.

Spezialdruckerei für Dissertationen, Robert Noske, Borna-Leipzig.

Lebenslauf.

Hermann Friedrich Karl Schaeffer, ev.-luth. Konfession, wurde am 13. Februar 1874 als Sohn des 1885 verstorbenen Apothekenbesitzers Christian Schaeffer zu Duisburg am Rhein geboren. Er besuchte hier die Elementarschule und später, als seine Familie nach Magdeburg übersiedelte, das dortige städtische Realgymnasium. Nach bestandener Reifeprüfung bezog er zunächst die Universität Gießen für sechs Semester, von denen vier praktischer Tätigkeit im Laboratorium gewidmet waren. Von hier ging er für weitere zwei Semester nach Leipzig (W.S. 1897/98 und S.S. 1898), während deren er im Laboratorium für angewandte Chemie des Herrn Prof. Beckmann arbeitete und (Juni 1898) das sogen. Verbandsexamen bestand. Im Herbst 1898 folgte er alsdann dem zum a. o. Prof. an der Tübinger Universität ernannten bisherigen Privatdozenten in Leipzig Dr. Paul, um bei diesem während weiterer vier Semester im Tübinger chemischen Laboratorium des inzwischen verstorbenen Prof. Frhr. von Pechmann die Unterlagen für die vorliegende Promotionsarbeit zu gewinnen; in diese Zeit fiel auch die Ablegung der Vorprüfung für Nahrungsmittel-Chemiker.

Nachdem er darauf (1900/1901) seiner Militärpflicht genügt hatte, ging er für längere Zeit als Assistent des a. o. Prof. Dr. Wagner an das physiko-chemische Institut zu Leipzig, wo er ein Ergänzungsexamen in physikalischer

Chemie ablegte, um schließlich — seit November 1903 — von mehreren militärischen Übungen unterbrochen, an der dortigen Königl. Untersuchungsanstalt zur technischen Untersuchung von Nahrungs- und Genußmitteln am hygienischen Institute unter Herrn Geh. Prof. Dr. Hofmann während des für die Ablegung der Hauptprüfung als Nahrungsmittel-Chemiker vorgeschriebenen Zeitraumes tätig zu sein.